

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08F 8/00, 8/42		A1	(11) 国際公開番号 WO98/47931 (43) 国際公開日 1998年10月29日(29.10.98)
(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01759		(81) 指定国 CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) 国際出願日 1998年4月17日(17.04.98)		添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開；補正書受領の際には再公開される。	
(30) 優先権データ 特願平9/102136 特願平9/101866		1997年4月18日(18.04.97) 1997年4月18日(18.04.97)	JP JP
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP)			
(72) 発明者；および (75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 北野健一(KITANO, Kenichi)[JP/JP] 中川佳樹(NAKAGAWA, Yoshiki)[JP/JP] 日下部正人(KUSAKABE, Masato)[JP/JP] 〒652-0872 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1丁目2番80号 鐘淵化学工業 総合研究所 神戸研究所内 Hyogo, (JP)			
(74) 代理人 弁理士 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4階 Osaka, (JP)			
(54) Title: POLYMERS, PROCESSES FOR PRODUCING THE SAME, AND CURABLE COMPOSITIONS PRODUCED THEREFROM			
(54) 発明の名称 重合体、該重合体の製造方法、及び該重合体を用いた硬化性組成物			
(57) Abstract Vinyl polymers each having an alkenyl group or cross-linking silyl group at an end of the main chain thereof; processes for producing the polymers; and curable compositions produced from the polymers. A vinyl polymer having a halogen atom at at least one end of the main chain is produced, and the terminal halogen is replaced with an oxy-anion or carbo-anion containing any of the above-described functional groups to produce a vinyl polymer having one of the above-described functional groups at at least one end of the main chain. A polymer having a cross-linking silyl group at an end of the main chain thereof can be produced also by the addition reaction between a hydrosilane compound having a cross-linking silyl group and the above polymer having an alkenyl group at an end of its main chain.			

(57)要約

主鎖末端にアルケニル基又は架橋性シリル基を有するビニル系重合体、該重合体の製造方法、及び、該重合体を用いた硬化性組成物を提供する。

少なくとも1つの主鎖末端にハロゲンを有するビニル系重合体を製造し、この末端ハロゲンを、上記官能基のいずれかを含有するオキシアニオン又はカルボアニオンで置換することにより、少なくとも1つの主鎖末端に上記官能基のいずれかを有するビニル系重合体を製造する。また、架橋性シリル基を主鎖末端に有する重合体は、上記のようにして得られたアルケニル基を主鎖末端に有する重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させることによっても製造できる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL アルバニア	FI フィンランド	LR リベリア	SK スロヴァキア
AM アルメニア	FR フランス	LS レソト	SL シエラ・レオネ
AT オーストリア	GA ガボン	LT リトアニア	SN セネガル
AU オーストラリア	GB 英国	LU ルクセンブルグ	SZ スウェーデン
AZ アゼルバイジャン	GD グレナダ	LV ラトヴィア	TD チャード
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE グルジア	MC モナコ	TG トーゴ
BB バルバドス	GH ガーナ	MD モルドバ	TJ タジキスタン
BE ベルギー	GM ガンビア	MG マダガスカル	TM トルクメニスタン
BF ブルガリア	GN ギニア	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR トルコ
BG ブルガリア	GW ギニア・ビサオ	共和国	TT トリニダード・トバゴ
BJ ベナン	GR ギリシャ	ML マリ	UA ウクライナ
BR ブラジル	HR クロアチア	MN モンゴル	UG ウガンダ
BY ベラルーシ	HU ハンガリー	MR モーリタニア	US 米国
CA カナダ	ID インドネシア	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CF 中央アフリカ	IE アイルランド	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CG コンゴ	IL イスラエル	NE ニジエール	YU ユーゴースラビア
CH スイス	IS アイスランド	NL オランダ	ZW ジンバブエ
CI コートジボアール	IT イタリア	NO ノルウェー	
CM カメルーン	JP 日本	NZ ニュージーランド	
CN 中国	KE ケニア	PL ポーランド	
CU キューバ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
CY キプロス	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
CZ チェコ	KR 韓国	RU ロシア	
DE ドイツ	KZ カザフスタン	SD スーダン	
DK デンマーク	LC セントルシア	SE スウェーデン	
EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	SG シンガポール	
ES スペイン	LK スリランカ	SI スロヴェニア	

明細書

重合体、該重合体の製造方法、及び、該重合体を用いた硬化性組成物

技術分野

本発明は、アルケニル基又は架橋性シリル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体、該重合体の製造方法、及び、該重合体を用いた硬化性組成物に関する。

背景技術

架橋性官能基を主鎖末端に有する重合体は、そのもの単独で、又は、適切な硬化剤と組み合わせることによって架橋し、耐熱性、耐久性等の優れた硬化物を与えることが知られている。なかでも、アルケニル基又は架橋性シリル基を主鎖末端に有する重合体はその代表例である。アルケニル基を主鎖末端に有する重合体は、ヒドロシリル基含有化合物を硬化剤として用いることにより、あるいは、光反応を利用することにより架橋硬化する。また、架橋性シリル基を主鎖末端に有する重合体は、適当な縮合触媒の存在下、湿分を吸収することにより硬化物を与える。

このようなアルケニル基又は架橋性シリル基を主鎖末端に有する重合体の主鎖骨格としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリエーテル系重合体；ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、ポリイソブチレン又はそれらの水素添加物等の炭化水素系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル系重合体等が例示される。これらの重合体は、その主鎖骨格と架橋形式に基づき、様々な用途に用いられている。

これらの重合体はイオン重合や縮重合により得られるが、ラジカル重合で得られるビニル系重合体で主鎖末端に架橋性官能基を有するものは、ほとんど実用化されていない。ビニル系重合体の中でも、(メタ)アクリル系重合体は、高い耐候性、透明性等、上記のポリエーテル系重合体、炭化水素系重合体及びポリエス

テル系重合体では得られない特性を有している。例えば、アルケニル基又は架橋性シリル基を、主鎖末端ではなく側鎖に有する（メタ）アクリル系重合体は、高耐候性の塗料等に利用されている。

このような架橋性官能基を側鎖に有するビニル系重合体に対して、架橋性官能基を主鎖末端に有するビニル系重合体では、硬化物性の優れた硬化物を得ることができる。従って、これまで多くの研究者によって、その簡便な製造方法が検討されてきたが、それらを工業的に製造することは容易ではない。

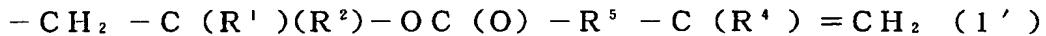
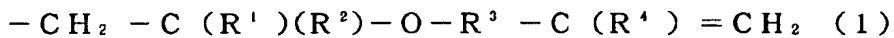
特開平1-247403号公報には、連鎖移動剤としてアルケニル基含有ジスルフィドを用いて、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する方法が開示されている。また、特開平6-211922号公報には、同じく連鎖移動剤として水酸基を有するジスルフィドを用いて、両末端に水酸基を有するビニル系重合体を合成し、更に、水酸基の反応性を利用して両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法では、両末端に確実にアルケニル基を導入するために、連鎖移動剤を大量に使用しなければならず、製造工程上問題がある。また、これらの方法で得られるビニル系重合体では、アルケニル基が硫黄原子を介して重合体主鎖に結合しているため、ビニル系重合体の本来の特性である耐候性に悪影響を与え、更には硫黄に特有な臭気の問題が生ずる。

一方、特開昭59-168014号公報には、連鎖移動剤として、架橋性シリル基を有するジスルフィド化合物を用い、ビニル系重合体の両末端に架橋性シリル基を導入する方法が開示されている。また、特開昭61-133201号公報には、架橋性シリル基を有するヒドロシラン又はハロゲン化シランを用いることによる、ビニル系重合体の両末端に架橋性シリル基を導入する方法が開示されている。しかしながら、これらの方法においても、両末端に確実に架橋性シリル基を導入することは困難であり、満足な特性を有する硬化物を得ることはできない。また、これらの方法では通常のラジカル重合が用いられているため、得られる重合体の分子量及び分子量分布（重量平均分子量と数平均分子量の比）のコントロールは困難である。

発明の要約

本発明は、上記現状に鑑み、アルケニル基又は架橋性シリル基が、硫黄原子を介さずに、高い比率で主鎖末端に導入されたビニル系重合体、これらの重合体の製造方法、及び、これらの重合体を用いた硬化性組成物を提供することを目的とするものである。

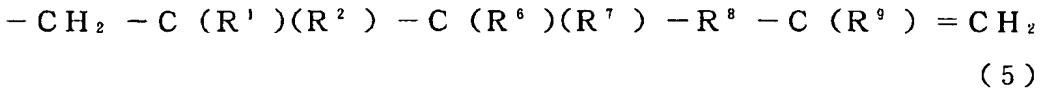
すなわち本発明は、下記一般式(1)で表されるアルケニル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体である。特に、R³が、-C(O)-R⁶-で表される2価の有機基である場合は、下記一般式(1')で表されるアルケニル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体である。本明細書中、このような重合体を重合体(A)という。



式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、1価の有機基を表す。R³は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。R⁴は、水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基を表す。R⁵は、直接結合、又は、1個以上のエーテル結合若しくはエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～19の2価の有機基を表す。

本発明は、また、上記重合体(A)に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させてなる、少なくとも1つの主鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体である。本明細書中、この重合体を重合体(B)という。

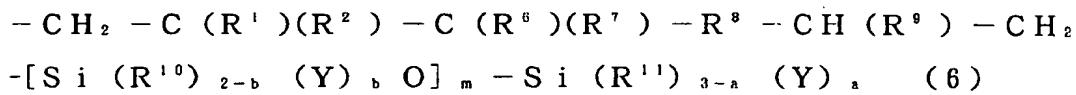
本発明は、更にまた、下記一般式(5)で表されるアルケニル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体である。本明細書中、この重合体を重合体(C)という。



式中、R¹及びR²は、上記と同じ。R⁶及びR⁷は、共に、同一若しくは異なって、電子吸引性置換基を表すか、又は、一方が電子吸引性置換基を表し、他方が水素、炭素数1～10のアルキル基若しくはフェニル基を表す。R⁸は、直接

結合、又は、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～10の2価の有機基を表す。R⁹は、水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基を表す。

本発明は、更に、下記一般式(6)で表される架橋性シリル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体である。本明細書中、この重合体を重合体(D)という。

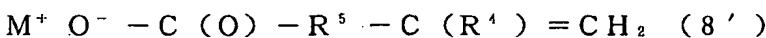


式中、R¹、R²、R⁶、R⁷、R⁸及びR⁹は、上記と同じ。R¹⁰及びR¹¹は、同一若しくは異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、又は、(R')₃SiO- (式中、R'は、炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい。)で表されるトリオルガノシロキシ基を表す。R¹⁰又はR¹¹が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは、水酸基又は加水分解性基を表し、2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは、0、1、2又は3を表す。bは、0、1又は2を表す。mは、0～19の整数である。ただし、a+m b ≥ 1であることを満足するものとする。

本発明は、また、ビニル系モノマーを重合して、下記一般式(7)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、次いで、この重合体の末端ハロゲンを、下記一般式(8)で表されるか、又は、R³が-C(O)-R⁵-で表される2価の有機基である場合には下記一般式(8')で表される、アルケニル基含有オキシアニオンで置換する上記重合体(A)の製造方法でもある。



式中、R¹及びR²は、上記と同じ。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。



式中、R³、R⁴及びR⁵は、上記と同じ。M⁺は、アルカリ金属イオン又は4

級アンモニウムイオンを表す。

本発明は、更にまた、上記重合体(A)に、下記一般式(9)で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させる、上記重合体(B)の製造方法でもある。



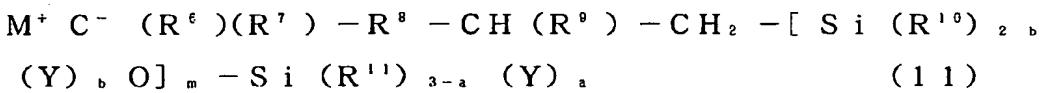
式中、 R^{10} 、 R^{11} 、 Y 、 a 、 b 及び m は、上記と同じである。

本発明は更に、ビニル系モノマーを重合して、上記一般式(7)で表される基を少なくとも1つの末端に有するビニル系重合体を製造し、上記重合体の末端ハロゲンを下記一般式(10)で表されるアルケニル基含有カルボアニオンで置換する、上記重合体(C)の製造方法でもある。



式中、 R^6 ～ R^9 及び M^+ は、上記と同じである。

本発明は、更にまた、ビニル系モノマーを重合して、上記一般式(7)で表される基を少なくとも1つの末端に有するビニル系重合体を製造し、上記重合体の末端ハロゲンを下記一般式(11)で表される架橋性シリル基含有カルボアニオンで置換する、上記重合体(D)の製造方法でもある。



式中、 R^6 ～ R^{11} 、 Y 、 M^+ 、 a 、 b 及び m は、上記と同じである。

本発明は、更に、上記重合体(C)に、上記一般式(9)で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させる、上記重合体(D)の製造方法でもある。

本発明は、また、(a)上記重合体(A)又は(C)、及び、(b)ヒドロシリル基含有化合物を含有する硬化性組成物もある。

本発明は、更にまた、上記重合体(B)又は(D)を主成分とする硬化性組成物もある。

発明の詳細な開示

以下、本発明を詳述する。

重合体（A）

本発明の重合体（A）は、上記一般式（1）で表されるアルケニル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体である。特に、上記一般式（1）において、R³ が、-C(O)-R⁵-で表される2価の有機基である場合は、上記一般式（1'）で表されるアルケニル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体である。

上記一般式（1）又は（1'）において、R¹ 及びR² は、同一又は異なって、1価の有機基を表す。上記1価の有機基としては、重合体主鎖の製造に用いられるビニル系モノマーのビニル基に結合した基に由来する1価の有機基であれば特に限定されない。

上記一般式（1）において、R³ は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。具体例としては、- (CH₂)_n - (nは、1～20の整数を表す。) ; -CH(CH₃) -、 -CH(CH₂CH₃) -、 -C(CH₃)₂ -、 -C(CH₃) (CH₂CH₃) -、 -C(CH₂CH₃)₂ -、 -CH₂CH(CH₃) -; - (CH₂)_n -O- (nは1～20の整数を表す。) ; -CH(CH₃) -O-、 -CH(CH₂CH₃) -O-、 -C(CH₃)₂ -O-、 -C(CH₃) (CH₂CH₃) -O-、 -C(CH₂CH₃)₂ -O-; - (CH₂)_n -O-CH₂ - (nは、1～19の整数を表す。) ; -CH(CH₃) -O-CH₂ -、 -CH(CH₂CH₃) -O-CH₂ -、 -C(CH₃)₂ -O-CH₂ -、 -C(CH₃) (CH₂CH₃) -O-CH₂ -、 -C(CH₂CH₃)₂ -O-CH₂ -、 - (CH₂)_n -OC(O) -; - (CH₂)_n -OC(O) - (CH₂)_m - (m及びnは、同一又は異なって、0～19の整数を表す。ただし、0≤m+n≤19を満たす。) ; - (CH₂)_n -C(O)O- (CH₂)_m - (m及びnは、同一又は異なって、0～19の整数を表す。ただし、0≤m+n≤19を満たす。) ; -CH₂ -C(O)O- (CH₂)₂ -O-CH₂ -、 -CH(CH₃) -C(O)O- (CH₂)₂ -O-CH₂ -、 -CH(CH₂CH₃) -C(O)O- (CH₂)₂ -O-、 -C(CH₃)₂ -C(O)O-、 -C(CH₃) (CH₂CH₃) -C(O)O-、 -C(CH₂CH₃)₂ -C(O)O-

等が挙げられる。

また、 R^3 は、ベンゼン環を含んでいてもよい。この場合の具体例としては、
 $-O-, m-, p-C_6H_4-, O-, m-, p-C_6H_4-CH_2-, O-, m-$,
 $p-C_6H_4-O-, O-, m-, p-C_6H_4-O-CH_2-, O-, m-$,
 $p-C_6H_4-O-CH(CH_3)-, O-, m-, p-C_6H_4-O-C(CH_3)_2-, O-, m-, p-C_6H_4-(CH_2)_n-$ (nは、0~14の整数を表す。) ; $O-, m-, p-C_6H_4-O-(CH_2)_n-$ (nは、0~14の整数を表す。) ; $O-, m-, p-CH_2-C_6H_4-, O-, m-, p-CH_2-C_6H_4-O-, O-, m-, p-CH_2-C_6H_4-O-CH_2-, O-, m-, p-CH_2-C_6H_4-O-C(CH_3)_2-, O-, m-, p-CH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-$ (nは、0~13の整数を表す。) ; $O-, m-, p-CH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_n-$ (nは、0~13の整数を表す。) ; $O-, m-, p-C_6H_4-C(O)O-, O-, m-, p-C(O)-C_6H_4-C(O)O-(CH_2)_n-$ (nは、0~12の整数を表す。) 等が挙げられる。

これらのうち、好ましいものとしては、一般式(2) ;
 $-C_6H_4-(CH_2)_n-$ (2)

で表される2価の有機基が挙げられる。式中、 C_6H_4 は、フェニレン基を表す。
nは、0~14の整数を表す。

また、上記 R^3 は、一般式(3) ;
 $-C(O)-R^5-$ (3)

で表される2価の有機基であってもよい。この時、上記一般式(1) は、上記一般式(1') により表すことができる。式中、 R^5 は、直接結合を表すか、又は、1個以上のエーテル結合若しくはエステル結合を含んでいてもよい炭素数1~19の2価の有機基を表す。この2価の有機基の具体例としては、 R^3 で既に例示したもの等を挙げることができる。上記 R^5 の好ましいものは、直接結合、又は、一般式(4) ;

$-\left(\text{CH}_2\right)_n-$ (4)

で表される2価の有機基である。式中、nは、1～19の整数を表す。

上記一般式(1)又は(1')において、R'は、水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基を表す。これらのうち、重合体(A)を硬化性樹脂として使用する際の反応性の観点から、水素又はメチル基が好ましい。

本発明のビニル系重合体の主鎖の製造に用いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、各種のものを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸2-アミノエチル、γ-(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロヘキ

サデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソブレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。なかでも、生成物の物性等から、スチレン系モノマー及び(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステルモノマー及びメタクリル酸エステルモノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。

本発明のビニル系重合体は、分子量分布、すなわち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が、1.8以下の値であることが好ましい。より好ましくは、1.6以下であり、更に好ましくは、1.3以下である。本発明でのGPC測定においては、通常、移動相としてクロロホルムを用い、測定はポリスチレンゲルカラムにて行う。数平均分子量等は、ポリスチレン換算で求めることができる。

本発明のビニル系重合体の数平均分子量は特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましく、3000～50000がより好ましい。分子

量が 500 以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000 以上であると、ハンドリングが困難になる。

重合体 (B)

本発明の重合体 (B) は、上記重合体 (A) に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させてなる、少なくとも 1 つの主鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体である。

上記架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に限定されず、後に例示するような化合物が用いられる。上記重合体 (A) と上記ヒドロシラン化合物との付加については、後に詳述する。

重合体 (C)

本発明の重合体 (C) は、上記一般式 (5) で表されるアルケニル基を、少なくとも 1 つの主鎖末端に有するビニル系重合体である。一般式 (5) から明らかのように、アルケニル基が、切断されにくい炭素-炭素結合を介してビニル系重合体の主鎖に結合しているので、この重合体から得られる硬化物は、ビニル系重合体の本来の特性である耐候性等の性質を損なうことがない。

上記一般式 (5) の R^1 及び R^2 は、上述の基と同じあり、上で例示したもの等が用いられる。

上記一般式 (5) において、 R^6 及び R^7 は、共に、電子吸引性置換基を表してもよいし、一方のみが電子吸引性置換基を表し、他方が水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又はフェニル基を表してもよい。すなわち、 R^6 及び R^7 の少なくとも一方は、電子吸引性置換基であり、このことは後に述べるように、この重合体の製造において不可欠である。また、 R^6 及び R^7 が、共に電子吸引性置換基を表す場合、それらは同一であっても異なっていてもよい。

上記電子吸引性置換基としては特に限定されず、従来公知の電子吸引性置換基であってよい。この具体例としては、 $-CO_2R$ (エステル基)、 $-C(O)R$ (ケト基)、 $-CON(R_2)$ (アミド基)、 $-COSR$ (チオエステル基)、 $-CN$ (ニトリル基)、 $-NO_2$ (ニトロ基) 等が挙げられる。上記の各式中、 R は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基又は炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基を表し、好ましくは、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基又はフ

エニル基である。これらのうち、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ 、及び、 $-CN$ が特に好ましい。

上記一般式(5)において、 R^9 は、直接結合を表すか、又は、炭素数1～10の2価の有機基を表す。上記2価の有機基としては特に限定されず、例えば、 $-(CH_2)_n$ （nは、1～10の整数を表す）、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-C_6H_4-$ （フェニレン基）等が挙げられる。なかでも、 $-(CH_2)_n-$ が好ましい。上記2価の有機基は、1個以上のエーテル結合を含んだものであってもよく、その具体例としては、 $-CH_2-O-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-O-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_3-O-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ 等が挙げられる。

上記一般式(5)において、 R^9 は、水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基を表す。これらのうち、重合体(C)を硬化性樹脂として使用する際の反応性の観点から、水素又はメチル基が好ましい。

上記重合体(C)の主鎖の製造に用いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、既に例示したもの等が用いられる。また、この重合体の分子量分布及び数平均分子量は、重合体(A)に関して既述の範囲を満たすことが好ましい。

重合体(D)

本発明の重合体(D)は、上記一般式(6)で表される架橋性シリル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体である。一般式(6)から明らかなように、架橋性シリル基が、切断されにくい炭素-炭素結合を介してビニル系重合体の主鎖に結合しているので、この重合体から得られる硬化物は、ビニル系重合体の本来の特性である耐候性等の性質を損なうことがない。

上記一般式(6)において、 R^1 、 R^2 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、上記と同じであり、上で例示したもの等が用いられる。

上記一般式(6)において、 R^{10} 及び R^{11} は、同一又は異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、又は、 $(R')_3SiO-$ で表されるトリオルガノシロキシ基を表す。上記式中、 R' は、炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、3個の R' は同一で

あってもよく、異なっていてもよい。また、 R^{10} 又は R^{11} が、2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 R^{10} 及び R^{11} の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基；トリメチルシロキシ基、トリフェニルシロキシ基等のトリオルガノシロキシ基等が挙げられる。

上記一般式(6)において、Yは、水酸基又は加水分解性基を表し、2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。上記加水分解性基としては特に限定されず、従来公知のものであってよい。具体的には、水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、メルカブト基、アルケニルオキシ基等が挙げられる。なかでも、加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が好ましい。

上記Yは、1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができる。また、 $a + m b$ 、すなわち、加水分解性基及び水酸基の総和は、1～5の範囲が好ましい。上記加水分解性基がケイ素原子に2個以上結合するときは、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。上記一般式(6)に含まれるケイ素原子は、1個でもよく、2個以上であってもよいが、シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合には20個程度まであってもよい。

本明細書中、架橋性シリル基とは、上述の基Yの結合したシリル基を指し、水酸基、又は、加水分解性基が加水分解して生じた水酸基により、 $-S_i-O-S_i-$ 架橋を形成することができる。

上記一般式(6)において、aは、0、1、2又は3を表す。また、bは、0、1又は2を表す。mは、0～19の整数を表す。ただし、a、b及びmは、 $a + m b \geq 1$ であることを満足するものとする。

重合体(D)の主鎖の製造に用いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、既に例示したもの等が用いられる。また、この重合体の分子量分布及び数平均分子量は、重合体(A)に関して既述の範囲を満たすことが好ましい。

重合体(A)の製造方法

本発明の重合体（A）は、例えば、以下の製造方法により得ることができる。すなわち、ビニル系モノマーを重合して、上記一般式（7）で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、次いで、この重合体の末端ハロゲンを、上記一般式（8）で表されるアルケニル基含有オキシアニオンで置換することにより上記重合体が得られる。

上記製造方法において用いられるビニル系モノマーとしては特に限定されず、既に例示したもの等が用いられる。

上記一般式（7）で表される末端を有するビニル系重合体は、ハロゲン系連鎖移動剤を用いた重合や、最近精力的に研究されているリビングラジカル重合（例えば、Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティー（J. Am. Chem. Soc.）、1995年、117巻、5614頁；マクロモレキュールズ（Macromolecules）、1995年、28巻、7901頁；サイエンス（Science）、1996年、272巻、866頁、又は、Sawamotoら、マクロモレキュールズ、1995年、28巻、1721頁を参照）等を利用することにより得られる。なかでも、反応及び生成物の構造を制御しやすいことから、後者のリビングラジカル重合が好ましい。

以下に、リビングラジカル重合を用いた、上記一般式（7）で表される末端を有するビニル系重合体の製造方法について詳述する。

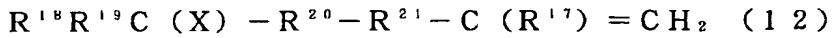
上記リビングラジカル重合は、開始剤として、有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）又はハロゲン化スルホニル化合物を用い、触媒として、遷移金属錯体を用いてビニル系モノマーを重合することを特徴とする。この重合法を用いると、従来のラジカル重合では困難であった、ビニル系重合体の分子量及び分子量分布の制御が可能となる（分子量分布：1.1～1.8）。

上記有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物は、ハロゲンが結合している炭素がカルボニル基、フェニル基又はスルフォニル基と結合しているため、炭素-ハロゲン結合が容易に活性化されて開始剤として機能し得る。これらの化合物を具体的に例示すれば、 $C_6H_5 - CH_2X$ 、 $C_6H_5 - C(H)(X)C_6H_3$ 、 $C_6H_5 - C(X)(CH_3)_2$ （式中、 C_6H_5 は、フェニル基を表す）。

Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。) ; R¹²-C(H)(X)-CO₂R¹³、R¹²-C(CH₃)(X)-CO₂R¹³、R¹²-C(H)(X)-C(O)R¹³、R¹²-C(CH₃)(X)-C(O)R¹³ (式中、R¹²及びR¹³は、同一若しくは異なって、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。) ; R¹²-C₆H₄-SO₂X (式中、R¹³は、上記と同じ。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。) 等が挙げられる。

上記リビングラジカル重合の開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。このような場合、一方の主鎖末端に官能基を、他方の主鎖末端に上記一般式(7)で表される構造を有するビニル系重合体が製造される。このような官能基としては、アルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシリル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基等が挙げられる。

上記アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば、一般式(12)に示す構造を有するものが例示される。

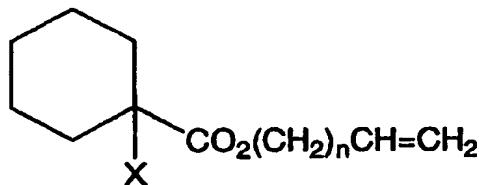


(式中、R¹⁷は、水素又はメチル基を表す。R¹⁸及びR¹⁹は、同一若しくは異なって、水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基を表し、R¹⁸とR¹⁹は、他端において相互に連結していてもよい。R²⁰は、-C(O)O- (エステル基)、-C(O)-(ケト基)、又は、o-, m-, p-フェニレン基を表す。R²¹は、直接結合、又は、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の二価の有機基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)

上記置換基R¹⁸及びR¹⁹の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、ペンチル基、ヘキシリル基等が挙げられる。R¹⁸とR¹⁹は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

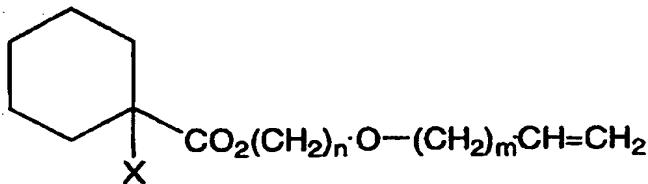
上記一般式(12)で示される、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、XCH₂C(O)O(CH₂)_nCH=CH₂、H₃CC(H)(X)C(O)O(CH₂)_nCH=CH₂、(H₃C)₂C(X)C(O)O

$(CH_2)_n CH=CH_2$ 、 $CH_3 CH_2 C(H) (X) C(O) O (CH_2)_n CH=CH_2$ 、
 $CH=CH_2$ 、



(上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0～20の整数を表す。)；

$X CH_2 C(O) O (CH_2)_n O (CH_2)_m CH=CH_2$ 、 $CH_3 C(C(H)(X) C(O) O (CH_2)_n O (CH_2)_m CH=CH_2$ 、 $(CH_3 C)_2 C (X) C(O) O (CH_2)_n O (CH_2)_m CH=CH_2$ 、 $CH_3 CH_2 C(H) (X) C(O) O (CH_2)_n O (CH_2)_m CH=CH_2$ 、



(上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、1～20の整数を表す。mは、0～20の整数を表す。)；

$o, m, p-X CH_2 - C_6 H_4 - (CH_2)_n - CH=CH_2$ 、 $o, m, p-CH_3 C(H) (X) - C_6 H_4 - (CH_2)_n - CH=CH_2$ 、 $o, m, p-CH_3 CH_2 C(H) (X) - C_6 H_4 - (CH_2)_n - CH=CH_2$ （上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0～20の整数を表す。）；

$o, m, p-X CH_2 - C_6 H_4 - (CH_2)_n - O - (CH_2)_m - CH=CH_2$ 、 $o, m, p-CH_3 C(H) (X) - C_6 H_4 - (CH_2)_n - O - (CH_2)_m -$

H_2)_m—CH=CH₂、o, m, p—CH₃CH₂C(H)(X)—C₆H₄—(CH₂)_n—O—(CH₂)_mCH=CH₂ (上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、1～20の整数を表す。mは、0～20の整数を表す。)；

o, m, p—XCH₂—C₆H₄—O—(CH₂)_n—CH=CH₂、o, m, p—CH₃C(H)(X)—C₆H₄—O—(CH₂)_n—CH=CH₂、o, m, p—CH₃CH₂C(H)(X)—C₆H₄—O—(CH₂)_n—CH=CH₂ (上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0～20の整数を表す。)；

o, m, p—XCH₂—C₆H₄—O—(CH₂)_n—O—(CH₂)_m—CH=CH₂、o, m, p—CH₃C(H)(X)—C₆H₄—O—(CH₂)_n—O—(CH₂)_m—CH=CH₂、o, m, p—CH₃CH₂C(H)(X)—C₆H₄—O—(CH₂)_n—O—(CH₂)_m—CH=CH₂ (上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、1～20の整数を表す。mは、0～20の整数を表す。) 等が挙げられる。

上記アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては、更に、一般式(13)で示される化合物も挙げられる。



(式中、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²¹及びXは上記に同じ。R²²は、直接結合、—C(O)O—(エステル基)、—C(O)—(ケト基)、又は、o—, m—, p—フェニレン基を表す。)

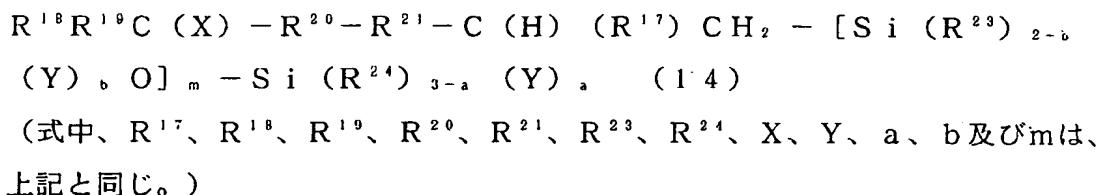
上記一般式(13)において、R²¹は、直接結合又は炭素数1～20の2価の有機基(1個以上のエーテル結合を含んでいても良い)を表すが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しているため、この化合物は、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素—ハロゲン結合が活性化されているので、R²²は、C(O)O基やフェニレン基等である必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。R²¹が直接結合でない場合は、炭素—ハロゲン結合を活性化するために、R²²は、C(O)O基、C(O)基又はフェニレン基であることが好ましい。

上記一般式(13)の化合物を具体的に例示するならば、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2$ X、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ X、 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{X})(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{H})(\text{X})\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ （上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。）等を挙げることができる。

上記アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、o-、m-、p- $\text{CH}_2 = \text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$ 、o-、m-、p- $\text{CH}_2 = \text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$ 、（上記の各式において、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0～20の整数を表す。）等である。

上記アルケニル基を有する開始剤を用いて重合を行った場合、重合反応中に、開始剤のアルケニル基が重合成長末端と反応する可能性があるため、反応温度、反応時間等の重合条件には注意が必要である。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば、一般式(14)に示す構造を有するものが例示される。



上記一般式(14)の化合物を具体的に例示するならば、 $\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_n$

n Si (OCH₃)₃、(CH₃)₂C(X)C(O)O(CH₂)_nSi(OCH₃)₃、XCH₂C(O)O(CH₂)_nSi(CH₃)(OCH₃)₂、CH₃C(H)(X)C(O)O(CH₂)_nSi(CH₃)(OCH₃)₂、(CH₃)₂C(X)C(O)O(CH₂)_nSi(CH₃)(OCH₃)₂

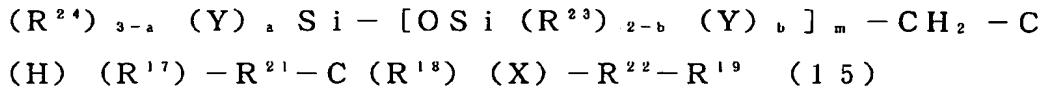
(上記の各式において、Xは塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0～20の整数を表す。)；

XCH₂C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mSi(OCH₃)₃、H₃CC(H)(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mSi(OCH₃)₃、(H₃C)₂C(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mSi(OCH₃)₃、CH₃CH₂C(H)(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mSi(OCH₃)₃、XCH₂C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_mSi(CH₃)(OCH₃)₂、H₃CC(H)(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_m-Si(CH₃)(OCH₃)₂、(H₃C)₂C(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_m-Si(CH₃)(OCH₃)₂、CH₃CH₂C(H)(X)C(O)O(CH₂)_nO(CH₂)_m-Si(CH₃)(OCH₃)₂ (上記の各式において、Xは塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、1～20の整数を表す。)；

o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂Si(OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-(CH₂)₂-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-XCH₂-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃、o, m, p-CH₃CH₂C(H)(X)-C₆H₄-O-(CH₂)₃Si(OCH₃)₃

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 o 、 m 、 $\text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 o 、 m 、 $\text{p}-\text{XCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 o 、 m 、 $\text{p}-\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 o 、 m 、 $\text{p}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ （上記の各式において、 X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）等が挙げられる。

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては、更に、一般式（15）で表される化合物も例示される。



（式中、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 a 、 b 、 m 、 X 及び Y は上記に同じ。）

このような化合物を具体的に例示するならば、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{CH}_2)_4\text{C}(\text{H})(\text{X})-\text{C}_6\text{H}_5$ （上記の各式において、 X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。 R は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。）等が挙げられる。

上記ヒドロキシリル基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合

物としては特に限定されず、下記のような化合物が例示される。



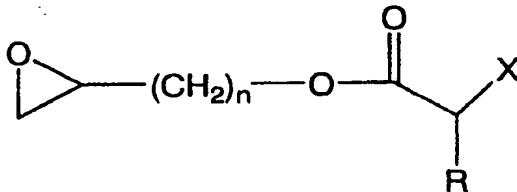
(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は、炭素数7～20のアラルキル基を表す。nは、1～20の整数を表す。)

上記アミノ基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のような化合物が例示される。



(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は、炭素数7～20のアラルキル基を表す。nは、1～20の整数を表す。)

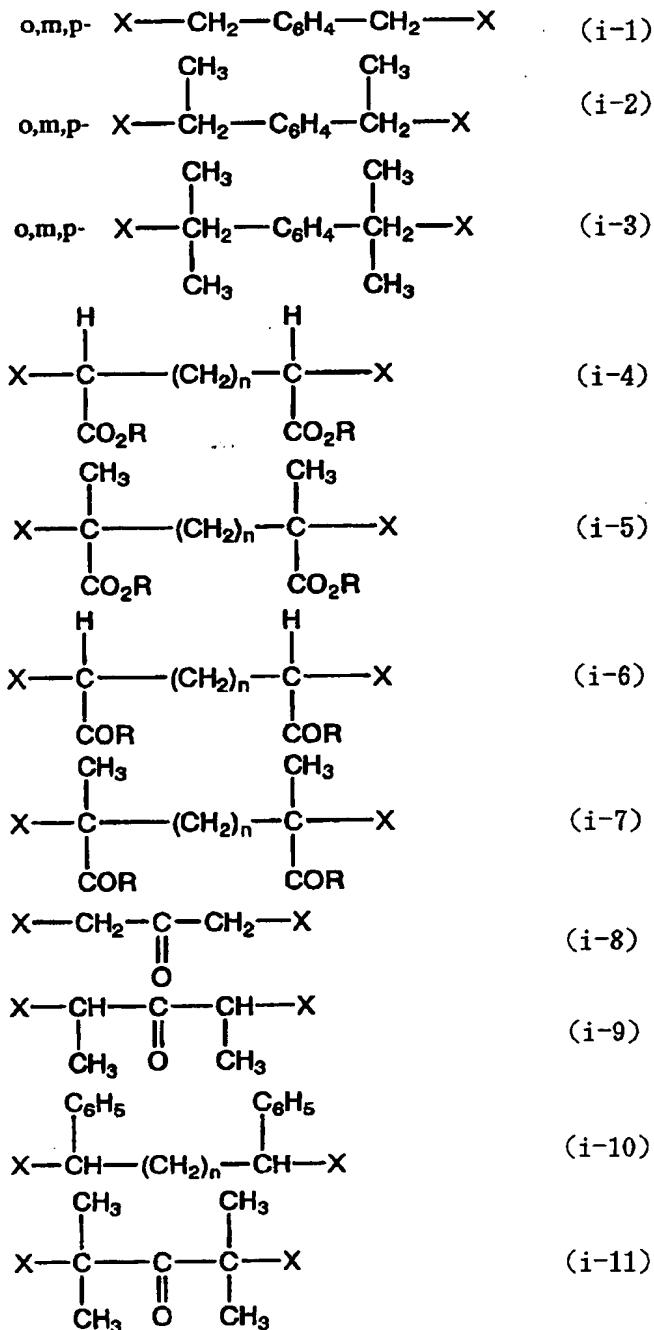
上記エポキシ基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のような化合物が例示される。

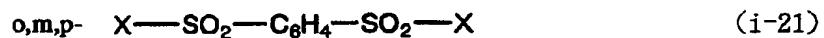
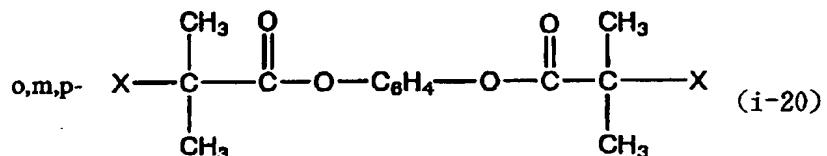
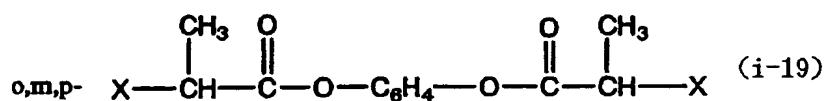
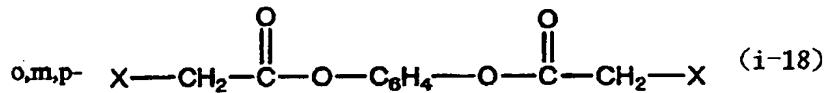
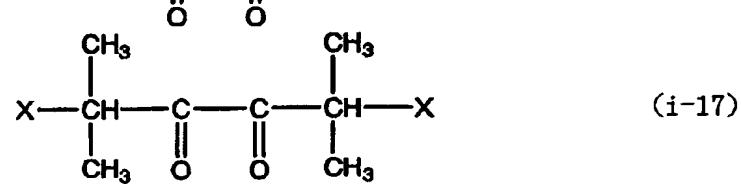
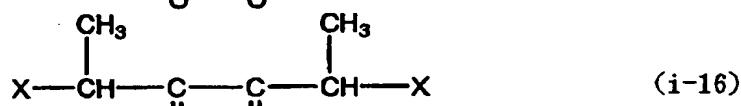
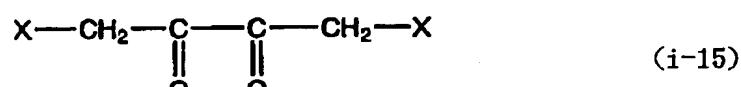
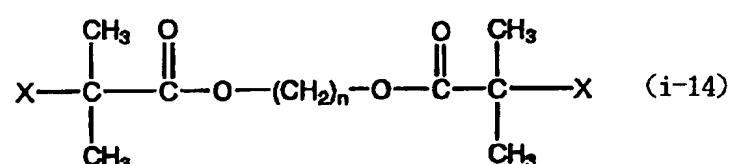
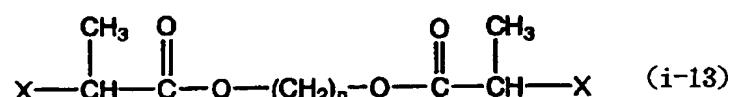
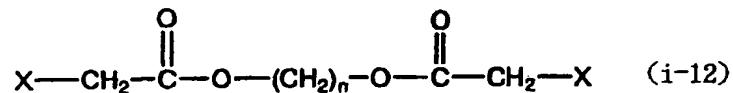


(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、水素、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、又は、炭素数7～20のアラルキル基を表す。nは、1～20の整数を表す。)

上記リビングラジカル重合において、開始剤として、2つ以上の開始点を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いて重合を行うと、上記一般式(1)で表されるアルケニル基を1分子内に2つ以上有するビニル系重合体を製造することができる。すなわち、2つの開始点を持つ開始剤を用いて重合を行うと、アルケニル基を両末端に有するビニル系重合体が得られる。

このような開始剤を具体的に例示すれば、以下に示す化合物が挙げられる。





上記式中、 C_6H_4 は、フェニレン基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。nは、0～20の整数を表す。

上記リビングラジカル重合は、無溶剤又は各種の溶剤中で行うことができる。上記溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、上記重合は、室温～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、50～150℃の範囲である。

上記リビングラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されず、好ましいものとして、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアノ化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($RuCl_2(PPh_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($FeCl_2(PPh_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($NiCl_2(PPh_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($NiBr_2(PBu_3)_2$)も、触媒として好適である。

本発明の製造方法における重合は、上記リビングラジカル重合以外に、ハロゲン化物を連鎖移動剤(テローゲン)として用いる重合であってもよい。上記ハロゲン化物としては、四塩化炭素、四臭化炭素、塩化メチレン、臭化メチレン等が用いられる。

上記製造方法により製造された、上記一般式(7)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体の末端ハロゲンを、上記一般式(8)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンで置換することにより、本発明の重合体(A)が得られる。以下に、アルケニル基含有オキシアニオンによる置換法について詳述する。

上記アルケニル基含有オキシアニオンを表す一般式(8)において、R³及びR⁴は、上記のものと同じ置換基であり、これらの具体例としては、上で例示したものが全て使用できる。特に、R³が、-C(O)-R⁵で表される場合には、上記一般式(8)は、上記一般式(8')で表される。

上記一般式(8)において、M⁺は、オキシアニオンの対カチオンであり、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。上記アルカリ金属イオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられる。上記4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、ジメチルピペリジニウムイオン等が挙げられる。M⁺の好ましいものは、ナトリウムイオン又はカリウムイオンである。

上記一般式(8)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンの前駆体としては、H₂C=CH-CH₂-OH、H₂C=CH-CH(CH₃)-OH、H₂C=C(CH₃)-CH₂-OH、H₂C=CH-(CH₂)_n-OH (nは、2~20の整数を表す。)、H₂C=CH-CH₂-O-(CH₂)₂-OH、H₂C=CH-C(O)O-(CH₂)₂-OH、H₂C=C(CH₃)-C(O)O-(CH₂)₂-OH、m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-OH、o-, m-, p-H₂C=CH-CH₂-C₆H₄-OH、o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-CH₂-OH、o-, m-, p-H₂C=CH-CH₂-O-C₆H₄-OH、o-, m-, p-H₂C=CH-C₆H₄-CH₂-OH等が挙げられる。

更に、上記一般式(8)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンの前駆体

として、 $H_2C=CH-C(O)-OH$ 、 $H_2C=C(CH_3)-C(O)-OH$ 、 $H_2C=CH-CH_2-C(O)-OH$ 、 $H_2C=CH-(CH_2)_n-C(O)-OH$ （nは、2～20の整数を表す。）、 $H_2C=CH-(CH_2)_n-OC(O)-(CH_2)_m-C(O)-OH$ （m及びnは、同一又は異なって、0～19の整数を表す。）、 $o-, m-, p-H_2C=CH-C_6H_4-C(O)-OH$ 、 $o-, m-, p-H_2C=CH-CH_2-O-C_6H_4-C(O)-OH$ 、 $o-, m-, p-H_2C=CH-(CH_2)_n-OC(O)-C_6H_4-C(O)-OH$ （nは、0～13の整数を表す。）等も挙げられる。これらは、上記一般式（8'）で表すことができる化合物である。

上記前駆体を塩基性化合物と作用させることによって、上記一般式（8）で表されるアルケニル基含有オキシアニオンを調製することができる。上記塩基性化合物としては各種のものを使用できる。例示すると、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム、n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等が挙げられる。上記塩基性化合物の使用量は、上記前駆体に対して、0.5～5当量、好ましくは0.8～1.2当量である。

上記前駆体と上記塩基を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルア

ルコール、*t* *e* *r* *t* -ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

上記一般式(8)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンの具体的な製法について、更に説明する。例えば、前駆体として、*o*-、*m*-、*p*-H₂C=C H-CH₂-C₆H₄-OH(アリルフェノール)を使用する場合であれば、不活性ガス雰囲気下の反応容器に、塩基性化合物、例えば、カリウム-*t* *e* *r* *t*-ブトキシドを仕込み、ジメチルアセトアミド等の溶媒中で懸濁分散させる。この分散液中に上記アリルフェノールを等モル加え、室温～70℃で30分～1時間反応させることにより、酸性プロトンがカリウムに置換されたアルケニル基含有オキシアニオンが得られる。

M⁺が4級アンモニウムイオンであるアルケニル基含有オキシアニオンは、上記前駆体にアルキルアミン又はピリジン系化合物を直接作用させることにより得られるが、上記のような方法でM⁺がアルカリ金属イオンであるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

上記のような方法で調整される一般式(8)のアルケニル基含有オキシアニオンを、既に述べた重合法により得られた一般式(7)の末端構造を有するビニル系重合体と反応させることにより、重合体(A)を得ることができる。この反応は、既に述べた溶媒中、0～150℃で行うことができる。一般式(8)のアルケニル基含有オキシアニオンの使用量は、一般式(7)の末端構造に対して、1～5当量であり、好ましくは1～1.2当量である。

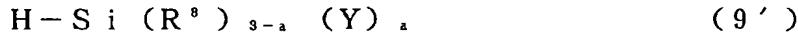
重合体（B）の製造方法

本発明の重合体（B）である架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体は、重合体（A）であるアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体に、上記一般式（9）で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させることにより得られる。

上記一般式（9）において、 R^{10} 、 R^{11} 、Y、a、b及びmは、上記と同じ基である。

上記一般式（9）で表される化合物の具体例としては、例えば、 $HSiCl_3$ 、 $HSi(CH_3)Cl_2$ 、 $HSi(CH_3)_2Cl$ 、 $HSi(OCH_3)_3$ 、 $HSi(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $HSi(CH_3)_2OCH_3$ 、 $HSi(OCH_2H_5)_3$ 、 $HSi(CH_3)(OCH_2H_5)_2$ 、 $HSi(CH_3)_2OCH_2H_5$ 、 $HSi(OCH_3H_7)_3$ 、 $HSi(C_2H_5)(OCH_3)_2$ 、 $HSi(C_2H_5)_2OCH_3$ 、 $HSi(C_6H_5)(OCH_3)_2$ 、 $HSi(C_6H_5)_2(OCH_3)$ 、 $HSi(CH_3)(OC(O)CH_3)_2$ 、 $HSi(CH_3)_2O-[Si(CH_3)_2O]-Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $HSi(CH_3)_2O-[O-N=C(CH_3)_2]_2$ （ただし、上記式中、 C_6H_5 はフェニル基を示す）等が挙げられる。

上記一般式（9）で表されるヒドロシラン化合物の中でも、特に下記一般式（9'）；



（式中、 R^8 、Y、aは上記と同じ。）で表される化合物が、入手容易な点から好ましい。

このような架橋性シリル基を有するヒドロシリル基含有化合物を、アルケニル基を有するビニル系重合体に付加させる際には、後述のヒドロシリル化触媒を使用することができる。

重合体（C）の製造方法

本発明の重合体（C）は、例えば、以下に示す方法により製造することができる。すなわち、上述の方法により上記一般式（7）で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、次いで、この重合体の末端ハロ

ゲンを、上記一般式(10)で表されるアルケニル基含有カルボアニオンで置換することにより上記重合体が得られる。

上記アルケニル基含有カルボアニオンを表す一般式（10）において、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びM⁺は、上述のものと同じ置換基であり、これらの具体例としては、上で例示したものが全て挙げられる。

一般式(10)のカルボアニオンにおける負電荷は、その炭素原子に電子吸引性置換基が1～2個結合しているため、非極在化されている。負電荷が非極在化されたカルボアニオンは、そうでないカルボアニオンと比較してより安定である。また、反応性がマイルドであり、一般式(7)中の末端ハロゲンと選択的に反応し、エステル基等の他の置換基とは反応しないので、効率良くアルケニル基を主鎖末端に導入することが可能である。

一般式(10)で表されるアルケニル基含有カルボアニオンは、その前駆体に対して塩基性化合物を作用させ、上記前駆体の活性プロトンを引き抜くことによって得られる。

上記塩基性化合物としては、上で例示したもの等が用いられる。上記塩基性化合物は、上記前駆体に対して等量又は小過剰量で用いればよく、好ましくは1～1.2当量である。

O) CH_3)₂、o-, m-, p-H₂ C=CH-C₆H₄-CH(C(O)C₆H₃)₂、o-, m-, p-H₂ C=CH-C₆H₄-CH₂ CH(C(O)C₆H₃)₂、H₂ C=CH-CH(CN)(CO₂C₂H₅)、H₂ C=CH-(CH₂)_n CH(CN)(CO₂C₂H₅)、o-, m-, p-H₂ C=CH-C₆H₄-CH(CN)(CO₂C₂H₅)、o-, m-, p-H₂ C=CH-C₆H₄-CH₂ CH(CN)(CO₂C₂H₅)、H₂ C=CH-CH(CN)₂、H₂ C=CH-(CH₂)_n CH(CN)₂、o-, m-, p-H₂ C=CH-C₆H₄-CH(CN)₂、o-, m-, p-H₂ C=CH-CH(CN)₂、H₂ C=CH-(CH₂)_n NO₂、o-, m-, p-H₂ C=CH-C₆H₄-CH₂ CH₂ NO₂、o-, m-, p-H₂ C=CH-CH(C₆H₅)(CO₂C₂H₅)、H₂ C=CH-(CH₂)_n CH(C₆H₅)(CO₂C₂H₅)、o-, m-, p-H₂ C=CH-C₆H₄-CH(C₆H₅)(CO₂C₂H₅)、o-, m-, p-H₂ C=CH-C₆H₄-CH₂ CH(C₆H₅)(CO₂C₂H₅)が例示される。上記式中、nは、1~10の整数を表す。C₆H₄は、フェニレン基を表し、C₆H₅は、フェニル基を表す。

上記前駆体と上記塩基性化合物との反応の際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

一般式(10)のアルケニル基含有カルボアニオンの具体的な製法について更に説明する。例えば、上記前駆体として、H₂ C=CH-CH₂ CH(CO₂C

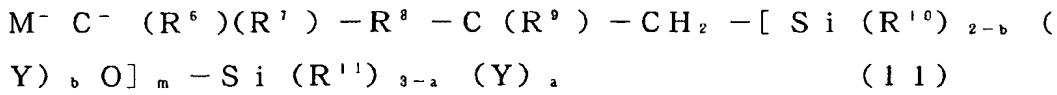
H_5C_2 (アリルマロン酸ジエチル) を使用する場合であれば、不活性ガス雰囲気下で反応容器に、塩基性化合物、例えばカリウム-tert-ブトキシドを仕込み、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒中に懸濁分散させる。この分散液中に上記アリルマロン酸ジエチルを等モル加え、室温～還流温度で10分～1時間反応させることにより、酸性プロトンがカリウムイオンに置換されたカルボアニオンが得られる。

M^+ が4級アンモニウムイオンであるアルケニル基含有カルボアニオンを得るには、上記のような方法で M^+ がアルカリ金属イオンであるものを調製した後に、4級アンモニウムハライドを作用させる。上記4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

上記のような方法で調製された一般式(10)のアルケニル基含有カルボアニオンを、一般式(7)の末端構造を有するビニル系重合体と反応させることにより、重合体(C)が得られる。この反応は、既に述べた溶媒中、0～150°Cで行うことができる。一般式(10)のカルボアニオンの使用量は、一般式(7)のハロゲン末端に対して等量又は小過剰量でよく、好ましくは1～1.2当量である。

重合体(D)の製造方法

本発明の重合体(D)は、例えば、以下に示す方法により製造することができる。すなわち、上述の方法により上記一般式(7)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、次いで、この重合体の末端ハロゲンを、下記一般式(11)で表される架橋性シリル基含有カルボアニオンで置換することにより上記重合体が得られる。



式中、 $\text{R}^6 \sim \text{R}^{11}$ 、 Y 、 a 、 b 、 m 、 M^+ は上記に同じである。

この方法は、既に述べた重合体(C)の製造方法と同じ方法論に基づくものである。

$$\begin{aligned}
 & \text{3 } \text{S i } \text{C H}_2 \text{ C H}_2 - \text{C}_6 \text{ H}_4 - \text{C H}_2 \text{ C H} (\text{C}_6 \text{ H}_5) (\text{C O}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5) , \\
 & (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } (\text{C H}_2)_n - \text{C H} (\text{C O}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5)_2 , (\text{C} \\
 & \text{H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } (\text{C H}_2)_n \text{ C H} (\text{C O}_2 \text{ C H}_3)_2 , \text{o-}, \text{m-}, \\
 & \text{p-} (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } \text{C H}_2 \text{ C H}_2 - \text{C}_6 \text{ H}_4 - \text{C H} (\text{C O}_2 \text{ C} \\
 & \text{H}_3)_2 , \text{o-}, \text{m-}, \text{p-} (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } \text{C H}_2 \text{ C H}_2 - \text{C}_6 \text{ H} \\
 & \text{4} - \text{C H} (\text{C O}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5)_2 , \text{o-}, \text{m-}, \text{p-} (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S} \\
 & \text{i } \text{C H}_2 \text{ C H}_2 - \text{C}_6 \text{ H}_4 - \text{C H}_2 \text{ C H} (\text{C O}_2 \text{ C H}_3)_2 , \text{o-}, \text{m-}, \text{p-} \\
 & (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } \text{C H}_2 \text{ C H}_2 - \text{C}_6 \text{ H}_4 - \text{C H}_2 \text{ C H} (\text{C O}_2 \text{ C} \\
 & \text{2} \text{ H}_5)_2 , (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } (\text{C H}_2)_n - \text{C H} (\text{C} (\text{O}) \text{ C H} \\
 & \text{3}) (\text{C O}_2 \text{ C H}_3) , (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } (\text{C H}_2)_n - \text{C H} (\text{C} \\
 & (\text{O}) \text{ C H}_3) (\text{C O}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5) , \text{o-}, \text{m-}, \text{p-} (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \\
 & \text{S i } \text{C H}_2 \text{ C H}_2 - \text{C}_6 \text{ H}_4 - \text{C H} (\text{C} (\text{O}) \text{ C H}_3) (\text{C O}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5) , \\
 & \text{o-}, \text{m-}, \text{p-} (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } \text{C H}_2 \text{ C H}_2 - \text{C}_6 \text{ H}_4 - \text{C H} \\
 & \text{2} \text{ C H} (\text{C} (\text{O}) \text{ C H}_3) (\text{C O}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5) , (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i} \\
 & (\text{C H}_2)_n \text{ C H} (\text{C} (\text{O}) \text{ C H}_3)_2 , \text{o-}, \text{m-}, \text{p-} (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C} \\
 & \text{H}_3) \text{ S i } \text{C H}_2 \text{ C H}_2 - \text{C}_6 \text{ H}_4 - \text{C H} (\text{C} (\text{O}) \text{ C H}_3)_2 , \text{o-}, \text{m-}, \\
 & \text{p-} (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } \text{C H}_2 \text{ C H}_2 - \text{C}_6 \text{ H}_4 - \text{C H}_2 \text{ C H} (\text{C} \\
 & (\text{O}) \text{ C H}_3)_2 , (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } (\text{C H}_2)_n \text{ C H} (\text{C N}) \\
 & (\text{C O}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5) , \text{o-}, \text{m-}, \text{p-} (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } \text{C H}_2 \text{ C} \\
 & \text{H}_2 - \text{C}_6 \text{ H}_4 - \text{C H} (\text{C N}) (\text{C O}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5) , \text{o-}, \text{m-}, \text{p-} (\text{C H}_3 \\
 & \text{O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } \text{C H}_2 \text{ C H}_2 - \text{C}_6 \text{ H}_4 - \text{C H}_2 \text{ C H} (\text{C N}) (\text{C O}_2 \text{ C} \\
 & \text{2} \text{ H}_5) , (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } (\text{C H}_2)_n \text{ C H} (\text{C N})_2 , \text{o-}, \\
 & \text{m-}, \text{p-} (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } \text{C H}_2 \text{ C H}_2 - \text{C}_6 \text{ H}_4 - \text{C H} (\text{C} \\
 & \text{N})_2 , \text{o-}, \text{m-}, \text{p-} (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } \text{C H}_2 \text{ C H}_2 - \text{C}_6 \text{ H} \\
 & \text{4} - \text{C H}_2 \text{ C H} (\text{C N})_2 , (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } (\text{C H}_2)_n \text{ C H}_2 \\
 & \text{N O}_2 , \text{o-}, \text{m-}, \text{p-} (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } \text{C H}_2 \text{ C H}_2 - \text{C}_6 \text{ H} \\
 & \text{4} - \text{C H}_2 \text{ N O}_2 , \text{o-}, \text{m-}, \text{p-} (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } \text{C H}_2 \text{ C H} \\
 & \text{2} - \text{C}_6 \text{ H}_4 - \text{C H}_2 \text{ C H}_2 \text{ N O}_2 , (\text{C H}_3 \text{ O})_2 (\text{C H}_3) \text{ S i } (\text{C H}_2)_n \\
 & - \text{C H} (\text{C}_6 \text{ H}_5) (\text{C O}_2 \text{ C}_2 \text{ H}_5) , \text{o-}, \text{m-}, \text{p-} (\text{C H}_3 \text{ O})_2
 \end{aligned}$$

$(CH_3)_2Si(CH_2-CH_2-C_6H_4-CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5))_n$ 、
 $o-, m-, p-(CH_3O)_2(CH_3)_2Si(CH_2-CH_2-C_6H_4-CH_2-CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5))$ 等が例示される（上記式中、nは、1～10の整数を表す。）。

これらの前駆体に対して上述した塩基性化合物を作用させることにより上記一般式(11)で示すカルボアニオンが調製され、上記一般式(7)のハロゲン末端を有するビニル系重合体と反応させることにより、目的とする重合体(D)を得ることができる。

重合体(D)は、また、以下の方法によっても製造することができる。すなわち、重合体(C)であるアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体に、上述の一般式(9)で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加反応させることにより上記重合体が得られる。この場合、重合体(C)は単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

上記架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を、重合体(C)に付加させる際には、後述のヒドロシリル化触媒を使用することができる。

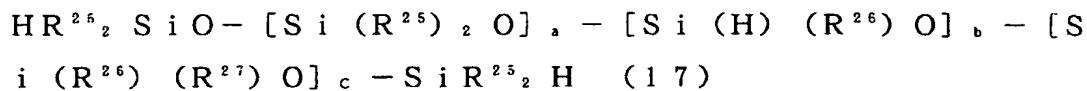
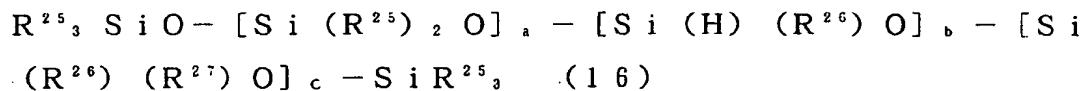
重合体(A)又は(C)を用いる硬化性組成物

本発明のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体より、これを主剤とする硬化性組成物を得ることができる。本発明のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体とは、重合体(A)及び重合体(C)を指す。すなわち、本発明の硬化性組成物は、(a)重合体(A)又は重合体(C)、及び、(b)ヒドロシリル基含有化合物を含有するものである。

(a) 成分のビニル系重合体は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を混合して用いてもよい。(a)成分の分子量としては特に限定されず、500～100000の範囲にあるのが好ましく、3000～50000の範囲にあるのがより好ましい。500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、100000以上であると、非常に高粘度又は溶解性が低くなり、取り扱いが困難になる。

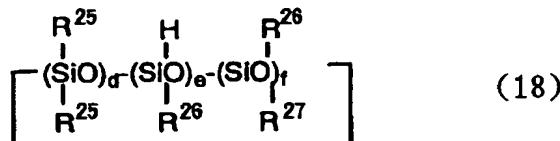
(b) 成分のヒドロシリル基含有化合物としては特に限定されず、各種のものを用いることができる。すなわち、下記一般式(16)又は(17)で表される

鎖状ポリシロキサン；



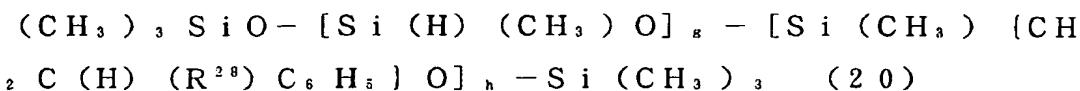
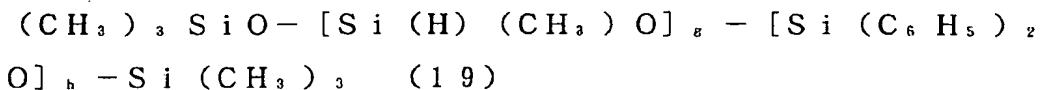
(式中、 R^{25} 及び R^{26} は、同一若しくは異なって、炭素数1～6のアルキル基、又は、フェニル基を表す。 R^{27} は、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数7～10のアラルキル基を表す。 a は、0～100の整数を表す。 b は、2～100の整数を表す。 c は、0～100の整数を表す。)、及び、

下記一般式(18)で表される環状ポリシロキサン；

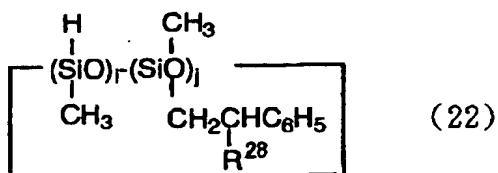
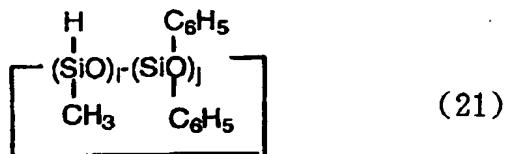


(式中、 R^{25} 、 R^{26} 及び R^{27} は上記と同じ。 d は、0～8の整数を表す。 e は、2～10の整数を表す。 f は、0～8の整数を表す。なお、 d 、 e 及び f は、 $3 \leq d + e + f \leq 10$ を満たす。)を用いることができる。

これらは単独で用いても2種以上を混合して用いてもかまわない。これらのポリシロキサンの中でも、ビニル系重合体との相溶性の観点から、フェニル基を有するポリシロキサンが好ましい。このような化合物の例として、下記一般式(19)又は(20)で表される鎖状ポリシロキサン、及び、下記一般式(21)又は(22)で表される環状ポリシロキサンが挙げられる。



(式中、 R^{28} は、水素又はメチル基を表す。 g は、2～100の整数を表す。 h は、0～100の整数を表す。 $C_6 H_5$ は、フェニル基である。)

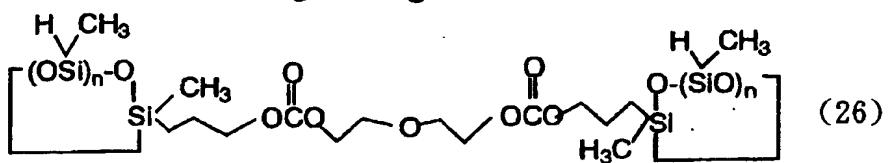
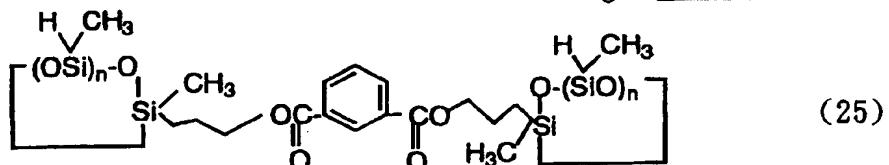
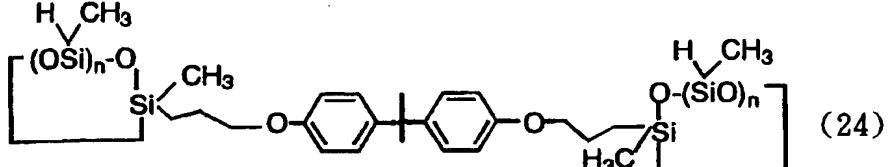
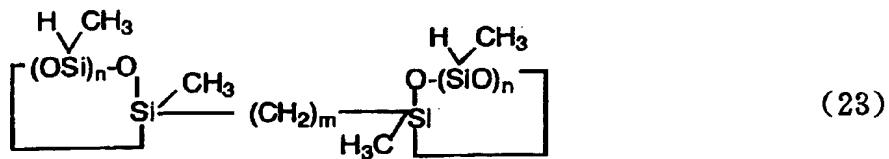


(式中、 R^{28} は、水素又はメチル基を表す。 i は、2～10の整数を表す。 j は、0～8の整数を表す。なお、 i 及び j は、 $3 \leq i + j \leq 10$ の関係を満たす。 C_6H_5 は、フェニル基である。)

更に、(b) 成分のヒドロシリル基含有化合物として、上記一般式(16)～(22)で表されるポリシロキサンに対して、分子中に2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物を、反応後にも一部のヒドロシリル基が残るようにして付加反応させて得られる化合物を用いることもできる。上記の2個以上のアルケニル基を有する低分子化合物としては、各種のものを用いることができる。例示するならば、1, 4-ペンタジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン等の炭化水素系化合物；O, O'-ジアリルビスフェノールA、3, 3'-ジアリルビスフェノールA等のエーテル系化合物；ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、トリアリルトリメリテート、テトラアリルピロメリテート等のエステル系化合物；ジエチレングリコールジアリルカーボネート等のカーボネート系化合物等が挙げられる。

このような化合物は、ヒドロシリル化触媒の存在下、上記一般式(16)～(22)のポリシロキサンに対して、少量の上記アルケニル基含有低分子化合物をゆっくり滴下することにより得られる。このような化合物のうち、原料の入手容易性、過剰に用いたヒドロシリル基含有化合物の除去のしやすさ、及び、(

a) 成分であるビニル系重合体への相溶性を考慮して、下記のものが好ましい。



(nは、2、3又は4である。mは、5～10の整数である。)

本発明の硬化性組成物において、ビニル系重合体(a)とヒドロシリル基含有化合物(b)は、任意の割合で混合することができるが、硬化性の面から、アルケニル基とヒドロシリル基のモル比が、0.2～5の範囲にあることが好ましく、0.4～2.5であることがより好ましい。モル比が5以上になると、硬化が不十分でべとつきのある強度の小さい硬化物しか得られず、また、0.2より小さいと、硬化後も硬化物中に活性なヒドロシリル基が大量に残るので、クラックやボイドが発生し、均一で強度のある硬化物が得られない。

成分(a)と成分(b)との硬化反応は、2成分を混合して加熱することにより進行するが、反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒を更に添加してもよい。このようなヒドロシリル化触媒としては、例えば、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、及び、遷移金属触媒等が挙げられる。

上記ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものを用いることができる。

例示するならば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド；ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド；過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル；過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート；1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

また、上記遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの；塩化白金酸；塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体；白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体等が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、RhCl(PPh₃)₃、RhCl₃、RuCl₃、IrCl₃、FeCl₃、AlCl₃、PdCl₂·H₂O、NiCl₂、TiCl₄等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。

触媒量としては特に制限はないが、(a)成分のアルケニル基1molに対し、10⁻¹~10⁻³molの範囲で用いるのが好ましく、より好ましくは10⁻³~10⁻⁶molの範囲である。10⁻⁸molより少ないと硬化が十分に進行しない。また、ヒドロシリル化触媒は高価であるので、10⁻¹mol以上は用いないのが好ましい。

上記硬化性組成物において、2成分(a)及び(b)と、必要に応じて上記ヒドロシリル化触媒とを混合し硬化させれば、発泡等の現象を伴わずに、深部硬化性の優れた均一な硬化物を得ることができる。硬化条件については特に限定されず、一般に0°C~200°C、好ましくは30°C~150°Cで、10秒~24時間硬化するのがよい。特に、80°C~150°Cの高温では10秒~1時間程度の短

時間で硬化するものも得られる。硬化物の性状は、用いる（a）ビニル系重合体及び（b）ヒドロシリル基含有化合物の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。上記硬化性組成物から得られる硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弹性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、各種成形材料、人工大理石等である。

重合体（B）又は（D）を用いる硬化性組成物

本発明の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体より、これを主成分とする硬化性組成物を調製することもできる。本発明の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体とは、重合体（B）及び（D）を指す。

この硬化性組成物においては、主成分である重合体を、単独で用いても、また、2種類以上を混合して用いてもよい。その分子量については特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましく、3000～50000の範囲がより好ましい。分子量が500以下であると、架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、ハンドリングが困難になる。

架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体は、水分と接触すると、架橋反応により3次元化して硬化する。加水分解速度は、温度、湿度、及び、架橋性シリル基の種類により変化するので、使用条件に応じて適切な架橋性シリル基を選択しなければならない。また、架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の保存の際には、水分との接触を可能な限り断つ必要がある。

上記硬化性組成物の硬化反応を促進するために、硬化触媒を添加してもよい。触媒としては、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩；オクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート等のカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のアミン塩等が挙げられ、また、他の酸性触媒及び塩基性触媒も使用しうる。その使用量としては特に制限はないが、主成分であるビニル系重合体に対し、0.01～5重量%用いるのが好ましい。

主成分である重合体に、必要に応じて上記硬化触媒を混合し硬化させれば、均一な硬化物を得ることができる。硬化条件としては特に限定されず、一般に0～

100°C、好ましくは10~50°Cで1時間~1週間程度である。硬化物の性状は、用いる重合体の主鎖骨格や分子量に依存するが、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。

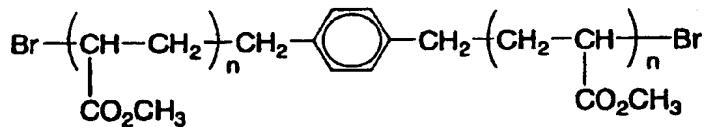
上記硬化物の具体的な用途を挙げるならば、シーリング材、接着剤、粘着材、弹性接着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング材、フィルム、ガスケット、各種成形材料、人工大理石等である。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

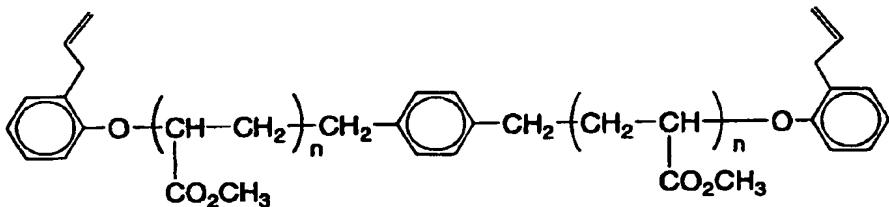
実施例 1

30 mLの耐圧反応器に、アクリル酸メチル (7.5 mL, 7.17 g, 83.4 mmol)、 α, α' -ジブロモ-p-キシレン (438 mg, 1.67 mmol)、臭化第一銅 (239 mg, 1.67 mmol)、2,2'-ビピリジル (518 mg, 3.34 mmol)、酢酸エチル (6.0 mL)、及び、アセトニトリル (1.5 mL) を仕込み、10分以上、窒素を吹き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。この混合物を130 °Cに加熱し、1時間反応させた。混合物を酢酸エチル (20 mL) で希釈し、希塩酸で3回、ブラインで1回洗浄した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、下式に示すボリ(アクリル酸メチル)を得た(収量 6.01 g)。重合体の数平均分子量は GPC 測定(ポリスチレン換算)により 5600、分子量分布は 1.26 であった。

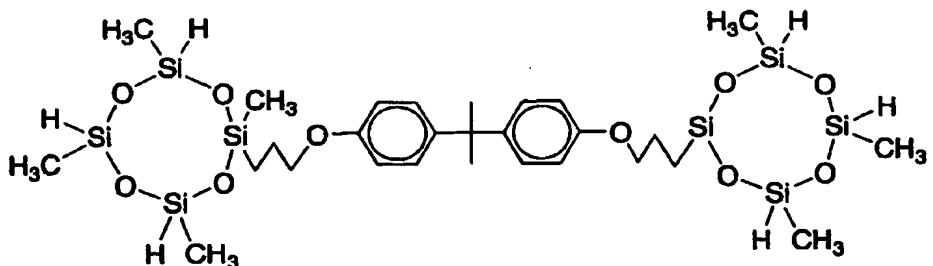


次いで、50 mLの三口丸底フラスコに、還流管をつけ、窒素雰囲気下で反応容器にカリウム-tert-ブトキシド(160 mg, 1.43 mmol)、ジメ

チルアセトアミド (3 mL) を仕込み、O-アリルフェノール (192 mg, 1.43 mmol) を等モル加え、室温で 30 分間反応させたのち、上記で得られたポリ (アクリル酸メチル) (2.0 g) のジメチルアセトアミド (2 mL) 溶液を滴下し、室温で 2 時間反応させた。反応溶液を氷水-塩酸で中和し、酢酸エチル (30 mL) で抽出した。有機層を希塩酸で 2 回、ブラインで 1 回洗浄した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、少量の酢酸エチルに溶解し、ヘキサンから再沈することにより、下式に示す両末端にアルケニル基を有するポリ (アクリル酸メチル) を得た (収量 1.70 g)。生成物をトルエンに溶解し、重合体と等量の珪酸アルミ (協和化学製: キョーワード 700 PEL) を添加して還流温度で 1 時間攪拌し、重合体中の微量不純物を除去した。オリゴマー 1 分子当たりに導入されたアルケニル基は、 ^1H NMR 分析より、1.24 個であった。



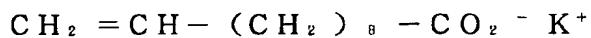
次に、精製されたポリ (アクリル酸メチル) を酢酸エチル (2 mL) に溶解し、下式に示す多価ハイドロジェンシリコン化合物、及び、0 価白金の 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン錯体 (8.3×10^{-9} mol/L キシレン溶液) を、上記のポリ (アクリル酸メチル) 溶液に加えて、よく混合した。多価ハイドロジェンシリコン化合物の使用量は、重合体のアルケニル基とハイドロジェンシリコン化合物のヒドロシリル基がモル比で 1/1.2 となる量、また、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で 10^{-3} 当量とした。



このようにして得られた組成物の一部を 130 °C のホットプレート上にて硬化試験を行い、ゲル化時間を測定すると、4 分であった。また、残りの組成物を型枠に流し込んで、揮発分を減圧留去し、100 °C で 14 時間加熱硬化させ、ゴム状の硬化物を得た。硬化物をアセトンに 24 時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定すると、45 % であった。

製造例 1 アルケニル基を有するカルボン酸塩の製造 その 1

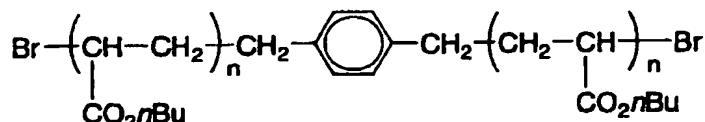
水酸化カリウムの 1/2 N エタノール溶液 (200 mL) にウンデシレン酸 (18.8 g、0.102 mol) を攪拌しながら 0 °C でゆっくり滴下した。揮発分を減圧下留去することにより粗生成物を得た。粗生成物をアセトンで洗浄後、減圧下加熱することにより下式に示すウンデシレン酸のカリウム塩の白色固体を得た (8.88 g、収率 88 %)。



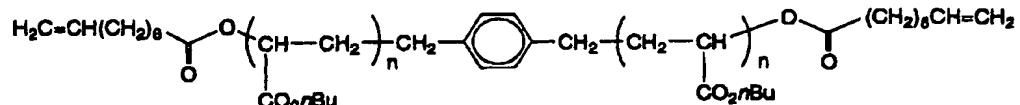
実施例 2

30 mL の耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸-n-ブチル (7.5 mL、6.72 g、51.3 mmol)、 α , α' -ジブロモ-p-キシレン (270 mg、1.03 mmol)、臭化第一銅 (150 mg、1.03 mmol)、2, 2'-ビピリジル (322 mg、2.06 mmol)、酢酸エチル (6 mL)、及び、アセトニトリル (1.5 mL) を仕込み、窒素ガスを 10 分間吹き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を 130 °C に加熱し、1.5 時間反応させた。

混合物を酢酸エチル (20 mL) で希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、下式に示す両末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-*n*-ブチル)を5.0 g 得た(重合収率75%)。重合体の数平均分子量はGPC測定(ポリスチレン換算)により5600、分子量分布は1.32であった。



次に、上記のようにして得られた末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-*n*-ブチル) (5.00 g)、製造例1で合成されたウンデシレン酸のカリウム塩 (476 mg, 2.14 mmol)、及び、ジメチルアセトアミド (10 mL) を仕込み、窒素雰囲気下、70°Cで6時間反応させた。混合物の揮発分を減圧留去した後、酢酸エチルを加えて不溶分を濾別した。濾液の揮発分を減圧留去することにより、下式に示す、末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-*n*-ブチル) 4.77 gを得た。生成物をトルエンに溶解し、重合体と等量の珪酸アルミ(協和化学製: キヨーワード700PEL)を添加して2時間攪拌し、重合体中の微量不純物を除去した。オリゴマー1分子当たりに導入されたアルケニル基は、¹H NMR分析より、1.70個であった。



次に、精製されたポリ(アクリル酸ブチル)に、実施例1で用いた多価ハイドロジェンシリコン化合物、及び、白金触媒を加えて、よく混合した。多価ハイドロジェンシリコン化合物の使用量は、重合体のアルケニル基とハイドロジェンシリコン化合物のヒドロシリル基がモル比で1/1、2となる量、また、白金触媒

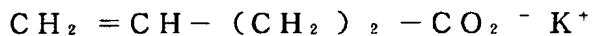
の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で 1.0⁻¹当量とした。

このようにして得られた組成物の一部を 130 °C のホットプレート上にて硬化試験を行い、ゲル化時間を測定すると、60 秒であった。また、残りの組成物を型枠に流し込んで、減圧脱気し、100 °C で 20 時間加熱硬化させ、ゴム弾性を有するシート状硬化物を得た。硬化物をトルエンに 24 時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定すると、85 % であった。

シート状硬化物から 2 (1/3) 号形ダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて、引っ張り試験を行った (測定条件: 23 °C, 200 mm/m in)。破断強度は 0.23 MPa、破断伸びは 128 % であった。

製造例 2 アルケニル基を有するカルボン酸塩の製造その 2

カリウムメトキシド (16.83 g, 0.240 mol) をメタノール (200 mL) に溶解し、4-ペンテン酸 (24.56 g, 0.245 mol) を攪拌しながら 0 °C でゆっくり滴下した。揮発分を減圧下留去することにより粗生成物を得た。粗生成物を酢酸エチルで洗浄後、減圧下加熱することにより下式に示す 4-ペンテン酸のカリウム塩の白色固体を得た (29.2 g、収率 88 %)。

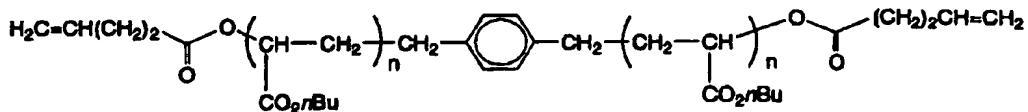


実施例 3

500 mL の耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸-n-ブチル (112 mL, 100 g, 0.78 mol)、 α, α' -ジブロモ-p-キシレン (4.12 g, 15.6 mmol)、臭化第一銅 (2.24 g, 15.6 mmol)、2,2'-ビピリジル (4.87 g, 31.2 mmol)、酢酸エチル (90 mL)、及び、アセトニトリル (22.4 mL) を仕込み、窒素ガスを 10 分間吹き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。混合物を 130 °C に加熱し、2.0 時間反応させた。混合物を酢酸エチル (300 mL) で希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、濾液をさらに酢酸エチル (200 mL) で希釈した。濾液を希塩酸で 2 回、ブラインで 1 回洗浄した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、揮発分を減圧下留去し、両末端にハロゲンを有するポリ (アクリル酸-n-ブチル) を 85.9

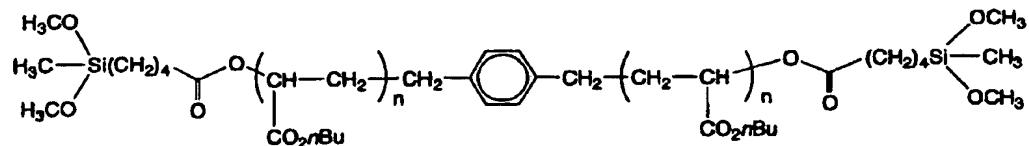
g 得た（重合收率 86%）。重合体の数平均分子量は GPC 測定（ポリスチレン換算）により 5700、分子量分布は 1.37 であった。

次に、還流管をつけた 50 mL の三口丸底フラスコに、上記のようにして得られた末端にハロゲンを有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）（83.9 g）、製造例 2 で合成された 4-ペンテン酸のカリウム塩（7.74 g、56.0 mmol）、及びジメチルアセトアミド（80 mL）を仕込み、窒素雰囲気下、70 °C で 6 時間反応させた。混合物を酢酸エチル（200 mL）で希釈し、水で 3 回、ブラインで 1 回洗浄した。有機層を Na₂SO₄ で乾燥し、揮発分を減圧下留去することにより重合体を単離した。重合体と等量の珪酸アルミ（協和化学製：キヨーワード 700 PEL）を添加して 100 °C で 2 時間攪拌し、重合体中の微量不純物を除去することにより、下式に示す末端にアルケニル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）を得た。オリゴマー 1 分子当たりに導入されたアルケニル基は、¹H NMR 分析より、1.73 個であった。



実施例 4

200 mL の耐圧ガラス反応容器に、実施例 3 で得られた末端にアルケニル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）（60.0 g）、ジメトキシメチルヒドロシラン（8.4 mL、68.1 mmol）、オルトキ酸ジメチル（2.5 mL、22.9 mmol）、及び、白金触媒を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で 10⁻⁴ 当量とした。反応混合物を 100 °C で 3 時間加熱した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、下式に示す、末端にシリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）を得た。オリゴマー 1 分子当たりに導入されたシリル基は、¹H NMR 分析より、1.59 個であった。



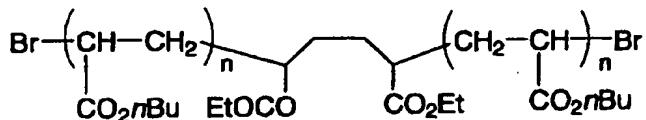
次に、末端にシリル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）に、ジブチルスズジメトキシド及び水を加えてよく混合した。スズ触媒及び水の使用量は、それぞれ重合体に対して1重量部とした。

このようにして得られた組成物を型枠に流し込んで、減圧脱気し、50°Cで20時間加熱硬化させ、ゴム弹性を有するシート状硬化物を得た。硬化物をトルエンに24時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定すると、93%であった。

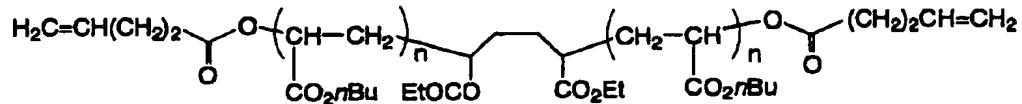
シート状硬化物から2(1/3)号形ダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて、引っ張り試験を行った（測定条件：23°C、200mm/m in）。破断強度は0.26MPa、破断伸びは75%であった。

実施例5

還流管をつけた100mLの三口丸底フラスコに臭化第一銅(0.625g、15.6mmol)、アセトニトリル(5.0mL)、及び、ペンタメチルジエチレントリアミン(0.91mL)を仕込み、窒素ガスで置換した。アクリル酸-n-ブチル(5.0mL、44.7g、0.39mol)、及び、ジエチル-2,5-ジブロモアジペート(1.57g、4.36mmol)を添加し、70°Cで7時間加熱攪拌した。混合物を酢酸エチルで希釈し、活性アルミナで処理した。揮発分を減圧下留去し、下式に示す両末端にハロゲンを有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）を35.0g得た（重合収率87%）。重合体の数平均分子量はGPC測定（ポリスチレン換算）により10700、分子量分布は1.15であった。



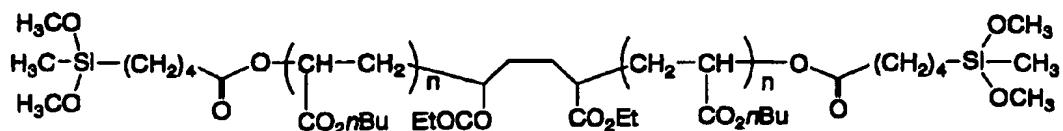
次に、還流管をつけた 200 mL の三口丸底フラスコに、上記のようにして得られた末端にハロゲンを有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）（35.0 g）、製造例 2 で合成された 4-ペンテン酸のカリウム塩（2.23 g、16.1 mmol）、及び、ジメチルアセトアミド（35 mL）を仕込み、窒素雰囲気下、70 °C で 4 時間反応させた。混合物を酢酸エチルで希釈し、2% 塩酸、ブラインで洗浄した。有機層を Na_2SO_4 で乾燥し、揮発分を減圧下留去することにより重合体を単離した。重合体と等量の珪酸アルミ（協和化学製：キヨーワード 700 PEL）を添加して 100 °C で 4 時間攪拌し、下式に示す末端にアルケニル基を有するポリ（アクリル酸ブチル）を得た。オリゴマー 1 分子当たりに導入されたアルケニル基は、¹H NMR 分析より、1.82 個であった。



実施例 6

200 mL の耐圧ガラス反応容器に、実施例 5 で得られた末端にアルケニル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）（15.0 g）、ジメトキシメチルヒドロシラン（1.8 mL、14.5 mmol）、オルトキ酸ジメチル（0.26 mL、2.42 mmol）、及び、白金触媒を仕込んだ。ただし、白金触媒の使用量は、重合体のアルケニル基に対して、モル比で 2×10^{-4} 当量とした。反応混合物を 100 °C で 4 時間加熱した。混合物の揮発分を減圧留去することにより、下式に示す、末端にシリル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）を得た。

オリゴマー 1 分子当たりに導入されたシリル基は、¹H NMR 分析より、1.46 個であった。



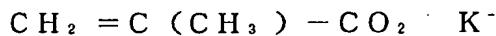
次に、末端にシリル基を有するポリ(アクリル酸ブチル)に、ジブチルスズジメトキシド及び水を加えてよく混合した。スズ触媒及び水の使用量は、それぞれ重合体に対して 1 重量部とした。

このようにして得られた組成物を型枠に流し込んで、減圧脱気し、50 °Cで 20 時間加熱硬化させ、ゴム弾性を有するシート状硬化物を得た。硬化物をトルエンに 24 時間浸漬し、前後の重量変化からそのゲル分率を測定すると、98 % であった。

シート状硬化物から 2 (1/3) 号形ダンベル試験片を打ち抜き、島津製オートグラフを用いて引っ張り試験を行った(測定条件: 23 °C、200 mm/min)。破断強度は 0.35 MPa、破断伸びは 77 % であった。

製造例 3 アルケニル基を有するカルボン酸塩の製造 その 3

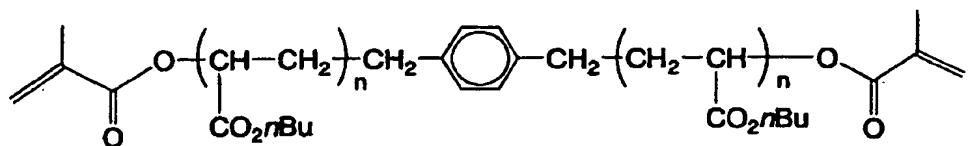
200 mL 丸底フラスコにカリウム-tert-ブトキシド(5.61 g、50 mmol)を仕込み、0 °Cでメタノール(50 mL)をゆっくり滴下した。攪拌しながら 0 °Cでこの溶液にメタクリル酸(4.4 mL、52.0 mmol)をゆっくり滴下することにより白色結晶が析出した。室温まで反応溶液を昇温し、析出した白色結晶を濾別し、室温で減圧乾燥することにより下式に示すメタクリル酸のカリウム塩を得た(3.31 g、収率 53%)。



実施例 7

実施例 3 で得られた末端にハロゲンを有するポリ(アクリル酸-n-ブチル)

(25.9 mg)、製造例3で合成されたメタクリル酸のカリウム塩(14.9 mg、0.12 mmol)、及び、ジメチルアセトアミド(2.5 mL)を仕込み、室温で61時間反応させた。メタクリル酸のカリウム塩を17.3 mg追加し、同温でさらに22時間反応させた。混合物を酢酸エチルで希釈し、水で洗浄した。有機層の揮発分を減圧留去することにより、下式に示す、末端にアルケニル基を有するポリ(アクリル酸-*n*-ブチル)を得た。オリゴマー1分子当たりに導入されたアルケニル基は、¹H NMR分析より、1.66個であった。



実施例 8

1 Lの耐圧ガラス反応容器に、アクリル酸メチル(100 mL、1.11 mol)、 α 、 α' -ジブロモ-*p*-キシレン(5.89 g、22.2 mmol)、臭化第一銅(3.18 g、22.2 mmol)、2,2'-ビピリジル(10.4 g、66.7 mmol)、アセトニトリル(20 mL)、及び、酢酸エチル(80 mL)を仕込み、窒素ガスを10分間吹き込んで溶存酸素を除去した後、封管した。この混合物を130°Cまで昇温し、更に30分間加熱した。室温まで冷却後、反応混合物を酢酸エチルで希釈し、生成した不溶固体をろ過した後、滤液を希塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、揮発分を減圧下留去し、実施例1で示したような両末端に臭素を有するポリ(アクリル酸メチル)を90.1 g得た。GPC測定(ポリスチレン換算)の結果、重合体の数平均分子量(M_n)は5000、分子量分布(M_w/M_n)は1.31であった。また、オリゴマー1分子当たりに導入された臭素は、¹H NMR分析より、1.78個であった。

次に、50 mLの三つ口丸底フラスコにアリルマロン酸エチル(0.1 mL、

0. 51 mmol)、カリウム-tert-ブトキシド (80 mg、0. 72 mmol)、及び、テトラヒドロフラン (1. 0 mL) を仕込み、窒素雰囲気下、還流温度で1時間反応させた。上で合成されたポリ (アクリル酸メチル) (1. 0 g) のテトラヒドロフラン (2 mL) 溶液を添加して還流温度で3時間攪拌した。反応混合物を酢酸エチルで約50 mLに希釈し、2% 塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧下留去し生成物を単離した。生成物を少量の酢酸エチルに溶解し、ヘキサンから再沈殿することにより重合体を精製した。オリゴマー1分子当たりに導入されたアルケニル基は、¹H NMR分析より、0. 62個であった。

実施例 9

50 mLの三つ口丸底フラスコに油性水素化ナトリウム (106 mg、2. 64 mmol) を仕込み、窒素雰囲気下、乾燥ヘキサンで水素化ナトリウムを数回洗浄した後、ジメチルアセトアミド (3. 0 mL) を加えた。さらにアリルマロノニトリル (292 mg、2. 76 mmol) のジメチルアセトアミド (1. 0 mL) 溶液を0°Cで滴下して、同温で1時間攪拌した。実施例8で合成された末端にハロゲンを有するポリ (アクリル酸メチル) (1. 0 g) のDMAc (2. 0 mL) 溶液を添加して室温で1時間攪拌した。反応混合物を水水-希塩酸で中和したのち、酢酸エチル (30 mL) で抽出し、有機層を2% 塩酸で2回、ブラインで1回洗浄した。有機層を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧下留去し生成物を単離した。生成物を少量の酢酸エチルに溶解し、ヘキサンから再沈殿することにより重合体を精製した (Fn (アルケニル) = 1. 68)。

得られたアルケニル基を末端に有する重合体に、多価ヒドロシリル化合物と白金錯体を混合し、加熱すると、ゴム状の硬化物が得られた。

実施例 10

実施例9で得られたアルケニル基を末端に有する重合体に、ジメトキシメチルシランを白金錯体を用いて反応させ、架橋性シリルを末端に有するポリマーを得た。

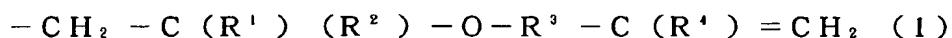
得られた架橋性シリルを末端に有するポリマーにスズ系の縮合硬化触媒と水を混合すると、ゴム状の硬化物が得られた。

産業上の利用可能性

本発明によれば、これまで製造するのが困難であった、主鎖末端にアルケニル基又は架橋性シリル基を高い比率で有するビニル系重合体、及び、これらの簡便な製造方法が提供される。本発明のビニル系重合体は、これらの架橋性官能基が確実に主鎖末端に導入されているので、硬化特性の優れた硬化物を得ることができる。

請求の範囲

1. 下記一般式（1）で表されるアルケニル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有することを特徴とするビニル系重合体。



（式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、1価の有機基を表す。 R^3 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基を表す。）

2. 一般式（1）において、 R^3 が、下記一般式（2）で表される2価の有機基である請求項1記載の重合体。



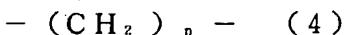
（式中、 C_6H_4 は、フェニレン基を表す。 n は、0～14の整数を表す。）

3. 一般式（1）において、 R^3 が、下記一般式（3）で表される2価の有機基である請求項1記載の重合体。



（式中、 R^5 は、直接結合、又は、1個以上のエーテル結合若しくはエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～19の2価の有機基を表す。）

4. 一般式（3）において、 R^5 が、直接結合、又は、下記一般式（4）で表される2価の有機基である請求項3記載の重合体。



（式中、 n は、1～19の整数を表す。）

5. 主鎖は、（メタ）アクリル酸系モノマーが重合してなるものである請求項1、2、3又は4記載の重合体。

6. (メタ) アクリル酸系モノマーは、アクリル酸エステルモノマーである請求項 5 記載の重合体。

7. (メタ) アクリル酸系モノマーは、メタクリル酸エステルモノマーである請求項 5 記載の重合体。

8. アクリル酸エステルモノマーは、アクリル酸ブチルである請求項 6 記載の重合体。

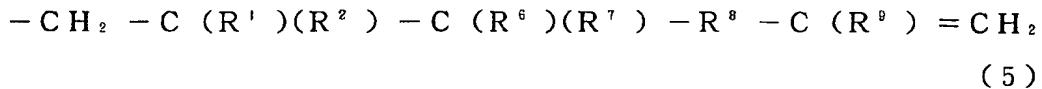
9. 主鎖は、スチレン系モノマーが重合してなるものである請求項 1、2、3 又は 4 記載の重合体。

10. ゲルパーキューションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が、1.8 以下の値である請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の重合体。

11. 数平均分子量は、500～100000 の範囲にある請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の重合体。

12. 請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させてなることを特徴とする、少なくとも 1 つの主鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体。

13. 下記一般式 (5) で表されるアルケニル基を、少なくとも 1 つの主鎖末端に有することを特徴とするビニル系重合体。



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、1 値の有機基を表す。 R^6 及び R^7 は、共に、同一若しくは異なって、電子吸引性置換基を表すか、又は、一方が

電子吸引性置換基を表し、他方が水素、炭素数1～10のアルキル基若しくはフェニル基を表す。R⁸は、直接結合、又は、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～10の2価の有機基を表す。R⁹は、水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基を表す。)

14. 電子吸引性置換基は、-CO₂R（式中、Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。）、-C(O)R（Rは前記に同じ。）、及び、-CNからなる群より選択される基である請求項13記載の重合体。

15. 主鎖は、(メタ)アクリル酸系モノマーが重合してなるものである請求項13又は14記載の重合体。

16. (メタ)アクリル酸系モノマーは、アクリル酸エステルモノマーである請求項15記載の重合体。

17. (メタ)アクリル酸系モノマーは、メタクリル酸エステルモノマーである請求項15記載の重合体。

18. アクリル酸エステルモノマーは、アクリル酸ブチルである請求項16記載の重合体。

19. 主鎖は、スチレン系モノマーが重合してなるものである請求項13又は14記載の重合体。

20. ゲルパーキューションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が、1.8以下の値である請求項13～19のいずれか1項に記載の重合体。

21. 数平均分子量は、500～100000の範囲にある請求項13～20のいずれか1項に記載の重合体。

22. 下記一般式(6)で表される架橋性シリル基を、少なくとも1つの主鎖末端に有することを特徴とするビニル系重合体。



(式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、1価の有機基を表す。R⁶及びR⁷は、共に、同一若しくは異なって、電子吸引性置換基を表すか、又は、一方が電子吸引性置換基を表し、他方が水素、炭素数1～10のアルキル基若しくはフェニル基を表す。R⁸は、直接結合、又は、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～10の2価の有機基を表す。R⁹は、水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基を表す。R¹⁰及びR¹¹は、同一若しくは異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、又は、(R')₃SiO- (式中、R'は、炭素数1～20の1価の炭化水素基を表し、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい。)で表されるトリオルガノシリキシ基を表す。R¹⁰又はR¹¹が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは、水酸基又は加水分解性基を表し、2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは、0、1、2又は3を表す。bは、0、1又は2を表す。mは、0～19の整数である。ただし、a+m b ≥ 1であることを満足するものとする。)

23. 電子吸引性置換基は、-CO₂R (式中、Rは、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基を表す。)、-C(O)R (Rは前記に同じ。)、及び、-CNからなる群より選択される基である請求項22記載の重合体。

24. 主鎖は、(メタ)アクリル酸系モノマーが重合してなるものである請求項22又は23記載の重合体。

25. (メタ)アクリル酸系モノマーは、アクリル酸エステルモノマーである請求項24記載の重合体。

26. (メタ)アクリル酸系モノマーは、メタクリル酸エステルモノマーである請求項24記載の重合体。

27. アクリル酸エステルモノマーは、アクリル酸ブチルである請求項25記載の重合体。

28. 主鎖は、スチレン系モノマーが重合してなるものである請求項22又は23記載の重合体。

29. ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が、1.8以下の値である請求項22～28のいずれか1項に記載の重合体。

30. 数平均分子量は、500～100000の範囲にある請求項22～29のいずれか1項に記載の重合体。

31. ビニル系モノマーを重合して、下記一般式(7)で表される基を少なくとも1つの主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、次いで、前記重合体の末端ハロゲンを、下記一般式(8)で表されるアルケニル基含有オキシアニオンで置換することを特徴とする、請求項1～11のいずれか1項に記載のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の製造方法。



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、1価の有機基を表す。 X は、塩素、

臭素又はヨウ素を表す。)



(式中、 R^3 は、1個以上のエーテル結合又はエステル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基又は炭素数7～10のアラルキル基を表す。

M^+ は、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。)

3 2. M^+ は、ナトリウムイオン又はカリウムイオンである請求項3 1記載の製造方法。

3 3. 開始剤として、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用い、触媒として、遷移金属錯体を用いてビニル系モノマーを重合する請求項3 1又は3 2記載の製造方法。

3 4. 遷移金属錯体は、銅、ニッケル、ルテニウム及び鉄からなる群より選択される金属の錯体である請求項3 3記載の製造方法。

3 5. 遷移金属錯体は、銅錯体である請求項3 4記載の製造方法。

3 6. 連鎖移動剤を用いてビニル系モノマーを重合する請求項3 1又は3 2記載の製造方法。

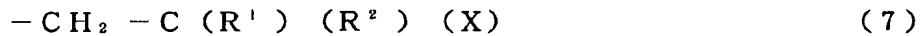
3 7. 請求項1～11のいずれか1項に記載のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体に、下記一般式(9)で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させることを特徴とする、請求項1 2記載の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の製造方法。



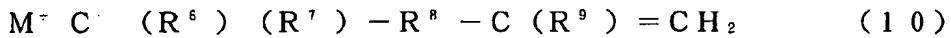
(式中、 R^{10} 及び R^{11} は、同一若しくは異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、又は、 (R')

3. $\text{S}_i\text{O}-$ (式中、 R' は、炭素数 1 ~ 20 の 1 値の炭化水素基を表し、3 個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい。) で表されるトリオルガノシリキシ基を表す。 R^{10} 又は R^{11} が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 Y は、水酸基又は加水分解性基を表し、2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。 a は、0、1、2 又は 3 を表す。 b は、0、1 又は 2 を表す。 m は、0 ~ 19 の整数である。ただし、 $a + mb \geq 1$ であることを満足するものとする。)

3.8. ビニル系モノマーを重合して、下記一般式 (7) で表される基を少なくとも 1 つの主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、次いで、前記重合体の末端ハロゲンを下記一般式 (10) で表されるアルケニル基含有カルボアニオンで置換することを特徴とする、請求項 13 ~ 21 のいずれか 1 項に記載のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の製造方法。



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、1 値の有機基を表す。 X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)



(式中、 R^6 及び R^7 は、共に、同一若しくは異なって、電子吸引性置換基を表すか、又は、一方が電子吸引性置換基を表し、他方が水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基若しくはフェニル基を表す。 R^8 は、直接結合、又は、1 個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 10 の 2 値の有機基を表す。 R^9 は、水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基又は炭素数 7 ~ 10 のアラルキル基を表す。 M^+ は、アルカリ金属イオン又は 4 級アンモニウムイオンを表す。)

3.9. M^+ は、ナトリウムイオン又はカリウムイオンである請求項 3.8 記載の製造方法。

4.0. 開始剤として、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用

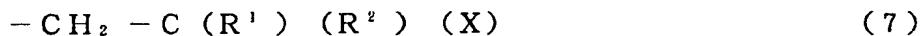
い、触媒として、遷移金属錯体を用いてビニル系モノマーを重合する請求項 3 8 又は 3 9 記載の製造方法。

4 1. 遷移金属錯体は、銅、ニッケル、ルテニウム及び鉄からなる群より選択される金属の錯体である請求項 4 0 記載の製造方法。

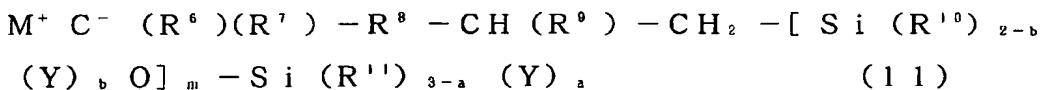
4 2. 遷移金属錯体は、銅錯体である請求項 4 1 記載の製造方法。

4 3. 連鎖移動剤を用いてビニル系モノマーを重合する請求項 3 8 又は 3 9 記載の製造方法。

4 4. ビニル系モノマーを重合して、下記一般式 (7) で表される基を少なくとも 1 つの主鎖末端に有するビニル系重合体を製造し、次いで、前記重合体の末端ハロゲンを下記一般式 (1 1) で表される架橋性シリル基含有カルボアニオンで置換することを特徴とする、請求項 2 2 ~ 3 0 のいずれか 1 項に記載の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の製造方法。



(式中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、1 値の有機基を表す。 X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。)



(式中、 R^6 及び R^7 は、共に、同一若しくは異なって、電子吸引性置換基を表すか、又は、一方が電子吸引性置換基を表し、他方が水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基若しくはフェニル基を表す。 R^8 は、直接結合、又は、1 個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数 1 ~ 10 の 2 値の有機基を表す。 R^9 は、水素、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 10 のアリール基又は炭素数 7 ~ 10 のアラルキル基を表す。 R^{10} 及び R^{11} は、同一若しくは異なって、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、又は、 $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ (式中、 R' は、炭素数 1 ~ 20 の 1 値の炭化

水素基を表し、3個のR'は同一であってもよく、異なっていてもよい。)で表されるトリオルガノシロキシ基を表す。R¹⁰又はR¹¹が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Yは、水酸基又は加水分解性基を表し、2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。aは、0、1、2又は3を表す。bは、0、1又は2を表す。mは、0～19の整数である。ただし、a+m b ≥ 1であることを満足するものとする。M⁺は、アルカリ金属イオン又は4級アンモニウムイオンを表す。]

4 5. M⁺は、ナトリウムイオン又はカリウムイオンである請求項4 4記載の製造方法。

4 6. 開始剤として、有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用い、触媒として、遷移金属錯体を用いてビニル系モノマーを重合する請求項4 4又は4 5記載の製造方法。

4 7. 遷移金属錯体は、銅、ニッケル、ルテニウム及び鉄からなる群より選択される金属の錯体である請求項4 6記載の製造方法。

4 8. 遷移金属錯体は、銅錯体である請求項4 7記載の製造方法。

4 9. 連鎖移動剤を用いてビニル系モノマーを重合する請求項4 4又は4 5記載の製造方法。

5 0. 請求項1 3～2 1のいずれか1項に記載のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体に、下記一般式(9)で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させることを特徴とする、請求項2 2～3 0のいずれか1項に記載の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体の製造方法。



(式中、R¹⁰及びR¹¹は、同一若しくは異なって、炭素数1～20のアルキル基、

炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 7～20 のアラルキル基、又は、(R')₃SiO—(式中、R' は、炭素数 1～20 の1価の炭化水素基を表し、3 個の R' は同一であってもよく、異なっていてもよい。) で表されるトリオルガノシリキシ基を表す。R'¹⁰ 又は R'¹¹ が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。Y は、水酸基又は加水分解性基を表し、2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっていてもよい。a は、0、1、2 又は 3 を表す。b は、0、1 又は 2 を表す。m は、0～19 の整数である。ただし、a + m b ≥ 1 であることを満足するものとする。)

51. (a) 請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体、及び、(b) ヒドロシリル基含有化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。

52. 請求項 12 記載の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を主成分とすることを特徴とする硬化性組成物。

53. (a) 請求項 13～21 のいずれか 1 項に記載のアルケニル基を主鎖末端に有するビニル系重合体、及び、(b) ヒドロシリル基含有化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。

54. 請求項 22～30 のいずれか 1 項に記載の架橋性シリル基を主鎖末端に有するビニル系重合体を主成分とすることを特徴とする硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01759

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ C08F8/00, 8/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ C08F8/00-8/50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 8-259624, A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), October 8, 1996 (08. 10. 96), Claims (Family: none)	1-54
A	JP, 7-165817, A (Kaneka Corp.), June 27, 1995 (27. 06. 95), Claims (Family: none)	1-54
A	JP, 54-40893, A (Kaneka Corp.), March 31, 1979 (31. 03. 79), Claims (Family: none)	1-54

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
August 11, 1998 (11. 08. 98)Date of mailing of the international search report
August 18, 1998 (18. 08. 98)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C08F8/00, 8/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁶ C08F8/00-8/50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 8-259624, A (ダイセル化学工業株式会社) 8. 10月. 1996 (08. 10. 96), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-54
A	J P, 7-165817, A (鐘淵化学工業株式会社) 27. 6月. 1995 (27. 06. 95), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-54
A	J P, 54-40893, A (鐘淵化学工業株式会社) 31. 3月. 1979 (31. 03. 79), 特許請求の範囲, ファミリーなし	1-54

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 08. 98

国際調査報告の発送日

18.08.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

杉原 進

4 J 7107

印

電話番号 03-3581-1101 内線 3457